

TESE DE DOUTORAMENTO

**DISEÑO DE COMPUESTOS
ORGANOMETÁLICOS MIXTOS
TRANSICIONALES/NO-
TRANSICIONALES**

M^a de Fátima Lucio Martínez

ESCOLA DE DOUTORAMENTO INTERNACIONAL
PROGRAMA DE DOUTORAMENTO EN CIENCIA E TECNOLOXÍA QUÍMICA

SANTIAGO DE COMPOSTELA

2018





DECLARACIÓN DO AUTOR DA TESE

Diseño de Compuestos Organometálicos Mixtos Transicionales/no-Transicionales

Dna. M^a de Fátima Lucio Martínez.

Presento a miña tese, seguindo o procedemento axeitado ao Regulamento, e declaro que:

- 1) A tese abarca os resultados da elaboración do meu traballo.
- 2) De selo caso, na tese faise referencia ás colaboracións que tivo este traballo.
- 3) A tese é a versión definitiva presentada para a súa defensa e coincide coa versión enviada en formato electrónico.
- 4) Confirmo que a tese non incorre en ningún tipo de plaxio doutros autores nin de traballos presentados por min para a obtención doutros títulos.

En Santiago de Compostela, 15 de Xuño de 2018

Asdo M^a de Fátima Lucio Martínez



AUTORIZACIÓN DO DIRECTOR DA TESE

Diseño de Compuestos Organometálicos Mixtos
Transicionales/no-Transicionales

D. José Manuel Vila Abad
Dna. M^a Teresa Pereira Lorenzo

INFORMA/N:

*Que a presente tese, correspóndese co traballo realizado por D/Dna. **M^a de Fátima Lucio Martínez**, baixo a miña dirección, e autorizo a súa presentación, considerando que reúne os requisitos esixidos no Regulamento de Estudos de Doutoramento da USC, e que como director desta non incorre nas causas de abstención establecidas na Lei 40/2015.*

En Santiago de Compostela, 15 de Xuño de 2018

Asdo: José Manuel Vila Abad.

Asdo: M^a Teresa Pereira Lorenzo.



A mi marido, mis hermanas mis padres





Agradecimientos

El momento de escritura de una tesis es un período tedioso, sin embargo, me ha servido para echar la vista atrás y recordar a todas las personas que me han ayudado con su realización durante los últimos cinco años de mi vida; a todos os quiero expresar mi más sincero agradecimiento.

En primer lugar, gracias a mis directores de Tesis, los profesores M^a Teresa Pereira y José M. Vila, por acogerme en este grupo de investigación, por su ayuda durante la tesis y por hacerme sentir como en casa; así da gusto venir a trabajar.

También me gustaría agradecer tanto a la Fundación Segundo Gil Dávila como al Ministerio de Educación Cultura y Deporte su financiación durante este período, en especial al Ministerio, ya que gracias a la beca FPU tuve la oportunidad de impartir varias sesiones de prácticas en las cuales me lo pasé como una enana.

A Ortí le agradezco enormemente que se leyera el primer borrador de la tesis y todas sus correcciones que me han ayudado a darle un toque más profesional y elaborado.

A mis compañeros de todos los días, compañeros de alegrías cuando hubo cristales y de cañas cuando los resultados no eran los esperados. Habéis sido una fuente de apoyo, gracias a Polo y Munín por dejarme ser la tercera Paula. A Patri, Andrea, Julio y otra vez Munín porque los cafés de las cuatro son como un caldo para el alma. A Paco que hizo a mi yo sustituto, a Adolfo y todas las piñas por mi cumpleaños, a Julio que me colocó mi mesa grande, a Rodri que evita a toda costa que te saltes la hora del café y a Pablo Friero. A Larita y Marcos jóvenes promesas de la inorgánica y a Pablo Romarís. También les doy las gracias a todos los chicos que han pasado por el departamento (Vero, Marcelo, Cris Portela, Braís por empezar con los éteres corona, Jaime, Javi, Pabliño, Lucía y Suso) les agradezco su acogida durante los primeros años.

A la gente de la sección de difracción de rayos X (Guillermo y Antonio) y a los de RMN (Menchu y Ramón) por su ayuda en la caracterización de los compuestos, en este apartado también quiero hacer mención a Harry Adams por ayudarme en la resolución de los cristales de los éteres corona, incluso en época de vacaciones, y enseñarme a lidiar con el desorden.

A Cristina Viña, por sus charlas y por su paciencia con todo el tema administrativo. A Juan Gil y su ayuda en las prácticas de Química Inorgánica y a Pepe y a Xurxo.

A Noe por ese maravilloso año de erasmus y todos los que siguieron y seguirán; a Díogo por unírte a un grupo un tanto ruidoso y encajar tan bien. A Juanchi, por ser un ejemplo a seguir y aunque sé que algún mote me habrás puesto en estos más de diez años, seguro que fue con cariño. Al Fringciso (V́ctor y Eva) gracias por estar ah́ siempre (sin exagerar) para hablar de cualquier cosa y para hacer planes o simplemente tomar alguna caña que otra. A Alba y su ŕsa contagiosa. A Nana, Ḿla y David y lo bien que lo pasamos.

Gracias tamb́en a los de Coruña, Ana, Efrén, Sant́, Juanma, Lore y Jav́, por la acogida en su grupo y hacerme ser una ḿs.

A ḿ familia, a ḿs padres ellos me han hecho ser qúen soy, a Talín porque absolutamente siempre est́ dispuesta a ayudarme y a Chan porque no me acuerdo de ḿ vida sin ella y eso es lo mejor del mundo.

A Ḿguel, por formar conńigo un eqúpo capaz de organizar una boda y escribir dos tesis a la vez. En resumen, una familia que lo puede todo.



Abreviaturas

RIAIDT	Red de infraestructuras de apoyo a la investigación y desarrollo tecnológico de la Universidad de Santiago de Compostela
A. E.	Análisis elemental
ATR	Atenuated Total Reflectance
DFT	Teoría del Funcional de la Densidad
dppb	1,4-Bis(difenilfosfina)butano
dppe	1,2-Bis(difenilfosfina)etano
dppf	1,1'-Bis(difenilfosfina)ferroceno
dppm	Bis(difenilfosfina)metano
dppp	1,3-Bis(difenilfosfina)propano
IR	Infrarrojo
ORTEP	Gráfico de Elipsoides Térmicos
ppm	Partes por millón
vdpp	1,1-Bis(difenilfosfina)eteno
δ	Desplazamiento químico
v	Frecuencia



Abstract

Cyclometallated compounds are characterized by the presence of a σ bond between a metal and a carbon atom and a coordinating bond between the same metal and an appropriate donor atom to give a cyclic structure. Since their discovery in 1963, by Kleiman and Dubeck, a great deal of research has been done focused on this new family of organometallic compounds. The main reason why these compounds became so relevant was their high stability and the fact that they present the possibility of C–H bond activation. Although there are cyclometallated compounds of a vast number of metals, the one that presents the biggest amount of studies is palladium, because it is also the one that better reacts under the conditions needed for metallation. Accordingly, cyclopalladated compounds show a wide range of applications, with the most important one as catalyst in the reactions implied in the formation of new C–C or C–heteroatom bonds. However, present research related to about cyclometallation is also focused on other metals such as those that show noticeable applications as sensors, as parts of OLED devices or in solar cells.

On the other hand, crown ethers are a family of macrocyclic compounds characterized for having a negative charged cavity that behaves as an encapsulating size-selectivity cation moiety and they were first synthesized by Pedersen in the decade of 1960. The main application of these type of compounds is their use as sensors towards cations either by themselves or by forming part of a bigger structure.

There are few examples in the literature of cyclometallated compounds bearing a crown ether functionality in their structure, nevertheless, none of them explain if and how the cyclometallation affects to the encapsulating activity and vice-versa.

The main objective of this work was to synthesize and to study, by means of DFT calculations, a new family of cyclometallated compounds bearing a crown ether function in their structure. The main difference with those previously reported in the literature was that in this case both moieties are placed in the same aromatic ring that behaves as the connector between them. While carrying out this work, other systems have been also studied using DFT calculations. These are present in a second part in the last three chapters of the work.

Chapters 4 and 5 include the synthesis and characterization of a family of cyclometallated compounds derived from three thiosemicarbazone ligands ([3,4-(C₈H₁₆O₅)C₆H₃C(Me)=NN(H)C(=S)NHMe], [3,4-(C₁₀H₂₀O₆)C₆H₃C(Me)=NN(H)C(=S)NHMe], [3,4-(C₈H₁₆O₅)C₆H₃C(H)=NN(Me)C(=S)NH₂] **1**, **2** and **3** respectively) and one semicarbazone ligand ([3,4-(C₈H₁₆O₅)C₆H₃C(Me)=NN(H)C(=O)NH₂] **4**). These present different behaviors towards cyclometallation: **1** and **2** form tetranuclear structures while **3** and **4** give monomeric products. In the latter case, their reactivity towards diphosphines gave dinuclear species where the corresponding diphosphine behaved as bridging ligand in a cationic structure.

On the other hand, ligands **1** and **2** yield a wide variety of structures depending on the diphosphine and the reaction conditions. While the reactivity towards long bite diphosphines is the same as for the compounds derived from **3** and **4**, for the short bite diphosphines studied they present the possibility of producing either the dinuclear species or the corresponding metalloligand. Even though in all the cases the metalloligands were successfully synthesized, their instability impeded from the formation of the corresponding homo- or heterodinuclear products.

It is worth mentioning that the cyclometallated compounds derived from ligand **1** present certain ability to coordinate a potassium cation in a sandwich arrangement between two crown ether moieties. This situation was supported by the resolution of the structure by X ray diffraction for [K-[M{3,4-(C₈H₁₆O₅)C₆H₃C(Me)=NN=C(S)NHMe}]₂(μ-dppm)][Cl], where M can be either Pd or Pt.

In chapter 6 the structures of the ligands **1** and **2** and their cyclometallated products bearing a triphenylphosphine ligand (named metalloligands) were studied by using DFT calculations on one hand, to determine the host-guest interactions of the crown ether moiety with sodium or potassium as appropriate (both in the presence and the absence of a cyclometallated part) and, on the other hand, in order to determine the feasibility of monitoring the entry of the cation by using UV-vis spectroscopy.

The conclusions for the first case were that cyclometallation reduces the activity of the crown ether as ligand, probably due to the restrictions that the cyclometallated part imposes on the flexibility of the macrocycle. The study for the metalloligands was carried out in acetone and in methanol. Although the conditions for the DFT calculation were not the same it can be concluded that in acetone there is less diversity of the solvation effects of the molecules under study, most probably due to its aprotic character.

The second part of chapter 6 consists in a TDDFT of the metalloligands and the metalloligands coordinated to the corresponding cation (sodium or potassium, as appropriate) in methanol to predict their UV-vis spectra. The conclusion was that it was not possible to monitor the entry of the metal into the cavity by UV-vis spectroscopy. Henceforth, new studies must be done changing the cations used.

In the second part of this dissertation, studies were carried out in systems arising from experiments in the group, either to better understand them or to make further predictions.

In chapter 7, the two main reactions leading to a new mechanism for the Suzuki-Miyaura reaction were studied using DFT calculations. The main difference with the classical pathway was the presence of all the components of the reaction (the catalyst and both substrates) on the same molecule, suggesting an autocatalysis route. The conclusions to this study were that the oxidative addition was the limiting step of the reaction, and it produces the *cis* conformer with an activation energy of *ca.* 89 Kcal/mol. However the value of ΔG° for the overall reaction was *ca.* -164 Kcal/mol, thus compensating the previous value.

In chapter 8 a DFT study was accomplished to two different heterodinuclear compounds labelled as **PdPt** and **PdRh** in which the metals are connected by a sulfur atom that behaves as a bridging connector. The analysis consisted in the comparison of energy between the two main conformers that arise according to the relative positions around the sulfur bridge. The conclusions were rather surprising as the crucial factor in the relative stability was not the spatial arrangement of the two metallic moieties, but rather the relative disposition of the NHR groups.

In Chapter 9 a DFT study was performed over two compounds named as **chelate** ($[\text{Pd}\{2,3,4\text{-(MeO)}_3\text{C}_6\text{H}(\text{CH})=\text{NC}_6\text{H}_4\}\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2\text{-P,P}\}]_2\text{O} \cdot 2\text{PF}_6$) and **A-frame** ($\{[\text{Pd}\{2,3,4\text{-(MeO)}_3\text{C}_6\text{H}(\text{CH})=\text{NC}_6\text{H}_4\}\{\mu\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2\text{-P,P}\}]_2(\mu\text{-Cl})\text{O}\}_2 \cdot 2\text{PF}_6$), in order to understand the conversion process that occurs spontaneously between them and to assign how much one species was more stable than the other thermodynamically. The conclusions that followed from the calculations were that the latter was more stable. This situation agrees with the experimental data in the line with ^1H NMR spectroscopy and X ray diffraction. The reasons why the A-frame compound was more stable could probably be due to the minor steric hindrance as compared to the bis-chelate product.



Índice

1	Introducción	1
1.1	Compuestos ciclotmetalados.....	3
1.1.1	Mecanismo de la reacción de ciclotmetalación.....	4
1.1.2	Reactividad de los compuestos ciclotmetalados.....	11
1.1.3	Aplicaciones de los compuestos ciclotmetalados.....	13
1.1.4	Tiosemicarbazonas y Semicarbazonas	13
1.2	Éteres corona.....	14
1.2.1	Nomenclatura de los éteres corona	15
1.2.2	Formas de coordinación de los éteres corona	16
1.2.3	Aplicaciones de los éteres corona	17
1.2.4	Éteres corona en ciclotmetalación	18
1.3	Cálculos teóricos.....	19
1.3.1	Métodos de estructura electrónica.....	19
1.3.2	Cálculo	22
2	Antecedentes y objetivos	27
2.1	Antecedentes.....	29
2.2	Objetivos.....	31
2.2.1	Parte experimental.....	31
2.2.2	Parte teórica	32
3	Materiales y Técnicas Experimentales	35
3.1	Reactivos y Disolventes	37
3.1.1	Reactivos Orgánicos.....	37
3.1.2	Reactivos Inorgánicos.....	37
3.1.3	Disolventes	38
3.2	Análisis elemental.....	39
3.3	Determinación estructural	39
3.3.1	Estudio de los espectros de RMN.....	39

3.3.2	Estudio de los espectros de IR	44
3.3.3	Difracción de rayos X.....	48
3.4	Esquemas de reacción.....	52
3.4.1	Nomenclatura	57
3.4.2	Reactividad.....	57
4	Discusión de Resultados.....	59
4.1	Reactividad de los compuestos ciclometalados derivados de los ligandos 1 y 2 con difosfinas de cadena corta	61
4.1.1	Estudio de RMN de ^1H	61
4.1.2	Estudio de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$	64
4.1.3	Estudio de los espectros de IR	70
4.1.4	Estudio de la difracción de rayos X	71
4.2	Reactividad de los compuestos ciclometalados derivados de 1 y de 2 con difosfinas de cadena larga.....	83
4.2.1	Estudio de RMN de ^1H	83
4.2.2	Estudio de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$	85
4.2.3	Estudio de los espectros IR	86
4.3	Reactividad de los compuestos ciclometalados derivados de 3 y 4 frente a ligandos fosfina	87
4.3.1	Estudio de RMN de ^1H	87
4.3.2	Estudio de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$	90
4.3.3	Estudio de los espectros de IR	91
4.4	Conclusiones	92
5	Procedimiento Experimental y Resultados	93
5.1	Síntesis de los ligandos	95
5.1.1	Síntesis del precursor a	95
5.1.2	Síntesis de los ligandos 1, 2 y 3	95
5.1.3	Síntesis del ligando 4.....	96
5.1.4	Datos experimentales	98

5.2	Síntesis de los compuestos ciclometalados.....	101
5.2.1	Método 1	101
5.2.2	Método 2	101
5.2.3	Método 3	102
5.3	Síntesis de los compuestos ciclometalados con ligandos difosfina de cadena corta.....	106
5.3.1	Síntesis de compuestos dinucleares con ligando difosfina monodentada	106
5.3.2	Datos experimentales.....	107
5.3.3	Síntesis de compuestos dinucleares con ligando difosfina bidentada puente	111
5.3.4	Datos experimentales.....	112
5.4	Síntesis de compuestos dinucleares con ligandos difosfina de cadena larga	120
5.4.1	Datos experimentales:.....	121
5.5	Síntesis de compuestos derivados de los ligandos 3 y 4 frente a fosfinas	132
5.5.1	Datos experimentales.....	133
6	Estudio de la interacción Host-Guest de los éteres corona con metales alcalinos y posible aplicación como sensores	137
6.1	Interacción Host–Guest.....	142
6.1.1	Funcional B3LYP.....	143
6.1.2	Funcional híbrido PBE0.....	145
6.2	Metaloligandos como potenciales sensores	146
6.3	Análisis conformacional.....	148
6.3.1	Ligandos.....	149
6.3.2	Metaloligandos y complejos metálicos	156
6.4	Comparación	163
6.5	Conclusiones.....	164

7	Estudio usando cálculos teóricos de DFT de un nuevo mecanismo para la reacción de Suzuki–Miyaura	167
7.1	Cálculos teóricos	171
7.1.1	Reacción global	171
7.1.2	Reacción de adición oxidante	174
7.2	Conclusiones	176
8	Estudio estructural de los compuestos heterodinucleares (PdPt) y (PdRh)	177
8.1	Estudio teórico de PdRh.....	182
8.2	Estudio teórico de PdPt.....	184
8.3	Conclusiones	187
9	Estudio del equilibrio entre la forma quelato y el compuesto supramolecular con estructura A-frame.....	189
9.1	Estudio teórico	193
9.2	Comparación estructural	196
9.3	Conclusiones	197
10	General conclusions	199
11	Bibliografía	205



1 Introducción



1.1 Compuestos ciclometalados

Los compuestos ciclometalados pertenecen al campo de la Química Organometálica. Esta nace en 1757 con la preparación del primer compuesto organometálico o “líquido fumante de Cadet”,^[1] pero no es hasta la síntesis y estudio del ferroceno a principios de los años cincuenta del siglo pasado^[2-4] cuando cobra importancia, estableciéndose como un área independiente dentro de la química.

En el año 1963, Dubeck y Kleiman, obtuvieron el primer compuesto ciclometalado.^[5] Si bien la asignación de la estructura molecular del mismo no fue la correcta al asumir que el enlace que une el grupo N=N con el níquel partía desde el doble enlace y no desde el par libre sobre el nitrógeno, como fue demostrado años más tarde por Anderson *et al.* al resolver su estructura cristalina^[6] (Figura 1(a)).

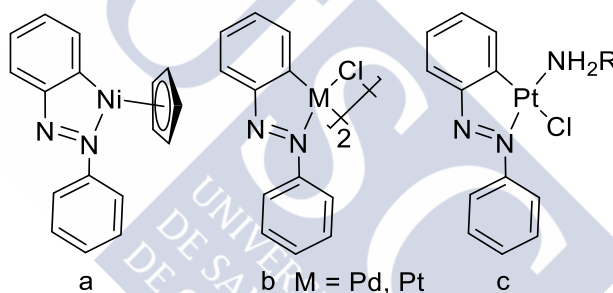


Figura 1: Primeros compuestos ciclometalados sintetizados.

- a) Compuesto ciclometalado a partir de benceno y níqueloceno.
- b) Derivados binucleares de paladio y platino.
- c) Compuesto ciclometalado mononuclear de platino.

En 1973 Trofimenko^[7] acuñó el término *ciclopaladación* para el proceso por el cual en un compuesto de coordinación de paladio uno de los ligandos orgánicos sufre una reacción de metalación intramolecular. Por similitud con otras estructuras metálicas, a partir de ese momento surge la nomenclatura ciclometalación para referirse de manera general a la formación de compuestos de este tipo con otros metales.^[8]

Por lo tanto, se puede definir un compuesto ciclometalado como aquel que tiene un anillo quelato con un enlace σ metal-carbono y un enlace covalente coordinado metal-Y, donde Y es un átomo donador. Cabe destacar que quedan excluidos de esta definición los compuestos con solo un carbono metalado y los

metalocenos al no formar un ciclo. Tampoco pertenecen a la familia de los compuestos ciclometalados los quelatos inorgánicos y los metalaciclos porque, aunque forman un ciclo en su estructura, los primeros no presentan enlace σ metal-carbono y los segundos carecen del enlace metal-Y (Figura 2).

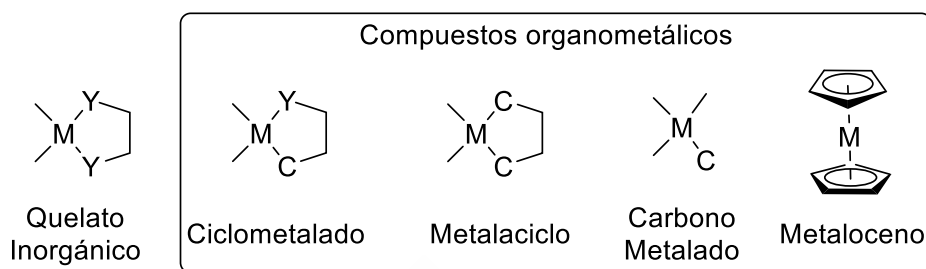
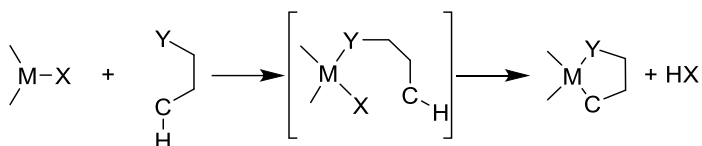


Figura 2: Diferencias entre compuestos ciclometalados y otras estructuras inorgánicas y organometálicas. M = metal, Y = átomo donador.

1.1.1 Mecanismo de la reacción de ciclometalación

Aunque el primer compuesto ciclometalado sintetizado fue un derivado de níquel, en seguida se comprobó que el metal que presentaba mejor reactividad (menores tiempos de reacción y necesidad de condiciones más suaves) para este tipo de reacciones era el paladio.^[9] Es por este motivo que, históricamente, hay más estudios sobre la reacción de ciclopaladación y sobre compuestos ciclopaladados que del resto de compuestos ciclometalados.^[10] Posteriormente, se comprobó que los estudios sobre los primeros son aplicables, en la mayoría de los casos, a los segundos.

El principal mecanismo para la reacción de ciclometalación es el conocido como mecanismo de metalación directa. Este consta de dos pasos: primero se coordina el átomo dador (Y) y, a continuación, se produce la metalación (Esquema 1). Normalmente, esta se produce en el átomo de carbono perteneciente a un anillo fenílico, como se explicará más adelante, que se encuentra en posición *orto* al sustituyente que contiene al átomo donador, llamándose a este tipo de reacciones: *reacciones de ortometalación*.^[11]

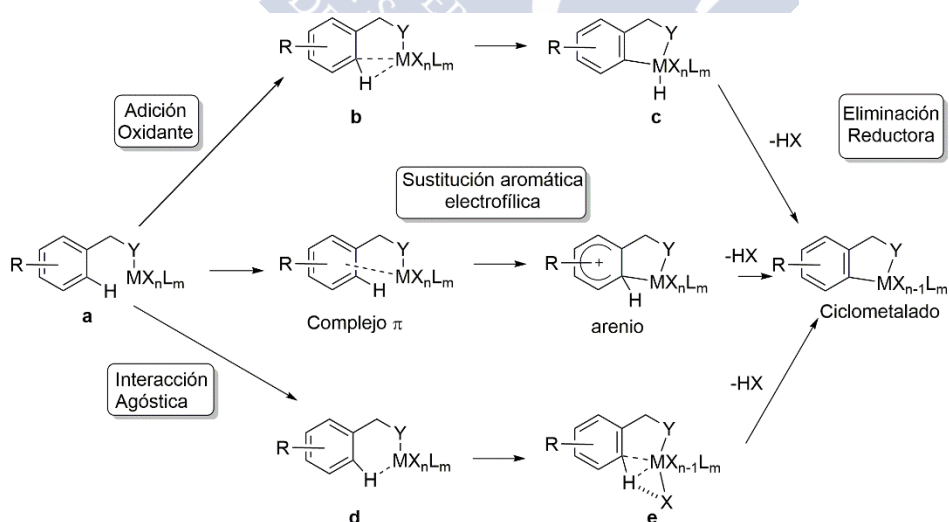


M = Metal de transición; X = Grupo saliente; Y = Átomo donador

Esquema 1: Mecanismo propuesto para la ciclometalación en dos pasos,^[12] donde “Y” es un átomo donador, normalmente perteneciente a los grupos 15 ó 16, que se precoordine al centro metálico.

La coordinación del átomo donador al metal es fundamental para favorecer la posterior metalación o activación del enlace C–H, ya que por un lado altera la densidad electrónica del metal, y por el otro sirve como plantilla o de sujeción para el paso posterior, puesto que minimiza tanto los gastos entálpicos como entrópicos al acercar el metal al grupo que se va a metalar.^[13]

El paso más lento de la reacción de ciclometalación es el de la activación del enlace C–H o C–R. Los mecanismos por los cuales transcurre dicha activación son principalmente tres: *adición oxidante/eliminación reductora*, *activación electrofílica/interacción agóstica* y *metátesis de un enlace σ*. La posibilidad de seguir uno u otro depende tanto del metal como del ligando que intervienen en la reacción.^[11,14]

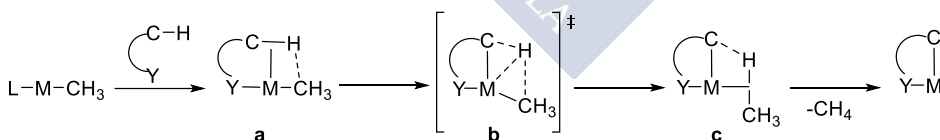


Esquema 2: intermedios de reacción para los mecanismos propuestos de la activación del enlace C–H: *activación electrofílica*, *interacción agóstica* y *adición oxidante/eliminación reductora*.

Los mecanismos de *activación electrofílica/interacción agóstica* y *adición oxidante*^[15,16] son semejantes. La diferencia radica en el papel que juega el enlace C–H. Mientras que para el primero este es un donador de electrones, para el segundo, el enlace C–H es un aceptor. Así, en el caso de la *activación electrofílica/interacción agóstica*, el proceso se verá favorecido con grupos C–H de alta densidad electrónica (por ejemplo, un anillo con sustituyentes donadores de carga será más reactivo que un anillo con sustituyentes que la retiren).^[17] Por su parte, el mecanismo de adición oxidante se verá favorecido por grupos C–H deficientes en densidad electrónica.

En el caso de la *activación electrofílica*, primero se postuló que la reacción transcurría por un complejo π que daba lugar a un intermedio arenio el cual, a su vez, puede tener un anillo de cuatro o seis átomos.^[18,19] Este intermedio ha sido históricamente aceptado aunque no se haya conseguido aislar. Sin embargo, en trabajos más recientes Davies y Macgregor^[20] estudiaron mediante cálculos DFT el mecanismo de la activación del enlace C–H directa y postularon que esta pasa por un mecanismo con un intermedio donde se contempla un complejo agóstico de seis miembros (compuesto **e**, Esquema 2) que consta de una interacción metal–hidrógeno y una estabilización metal–carbono débil. Aunque la interacción agóstica es débil, es suficiente como para promover la polarización y elongación del enlace C–H, facilitando así la formación del enlace intramolecular con el ligando, asistiendo a la desprotonación.^[21]

En el caso de la *metátesis*, la activación del enlace C–H se consigue como resultado del cambio de un enlace M–C por otro M–C' dando el segundo como resultado un compuesto ciclometalado.^[13]



Esquema 3: Mecanismo adaptado de activación del enlace mediante *metátesis del enlace σ* .

El mecanismo propuesto de activación consiste en una primera interacción del metal con el enlace C–H que se va a activar (Esquema 3 **a**), así como la interacción del átomo de carbono ya unido al metal con el protón del grupo C–H. A continuación, se postula un estado de transición en el cual se alarga la distancia C–H y se acorta la distancia H–CH₃ y por último se libera una molécula

de metano. Aunque inicialmente este mecanismo se asocia a metales de los primeros grupos del bloque d y lantánidos, estudios recientes lo han ampliado a metales de otros grupos.^[21]

Además de la metalación directa, también existen otras formas de obtención de compuestos ciclometalados como pueden ser la transmetalación con compuestos organolíticos,^[22] reacciones de adición oxidante^[23] o la transciclometalación,^[24] entre otras.

1.1.1.1 Factores de los que depende la reacción de ciclometalación

En 1968 Cope y Friedrich, en un intento de sentar las bases para la predicción de la aparición de compuestos ciclometalados, propusieron que las reglas para que se produzca la ciclometalación son tres: 1) el anillo ciclometalado tiene que ser de cinco miembros, 2) el átomo de nitrógeno donador tiene que estar trisustituido y 3) el átomo de carbono debe de ser sustituido por ataque electrofílico.^[25] Sin embargo, pronto estas reglas se mostraron obsoletas a medida que se iban obteniendo compuestos ciclometalados que no seguían algunas de ellas o, simplemente, las incumplían todas.^[17] Lo cual pone de manifiesto que, hasta que no se lleva a cabo la reacción, es difícil predecir el resultado que se va a obtener. Aun así, sí que se pueden tener en cuenta las diferentes aportaciones que tienen cada uno de los componentes de la reacción de ciclometalación para, si no predecir, estimar la aparición del compuesto ciclometalado deseado. Estas son: *la naturaleza del metal, la naturaleza del ligando y las condiciones experimentales* en las que se lleve a cabo la reacción.

a) Naturaleza del metal

La naturaleza del metal influye en el resultado de la reacción de ciclometalación. Normalmente los metales más propicios para llevar a cabo dicha reacción son los que tienen configuración d^6 (Mn(I),^[26] Re(I),^[27] Fe(II),^[28] Ru(II),^[29] Os(II),^[30] Rh(III),^[31] Ir(III),^[32] Pd(IV),^[33] Pt(IV)^[34]) o d^8 (Co(I),^[35] Rh(I), Ir(I),^[36] Ni(II),^[35] Pd(II)^[37] y Pt(II)^[38]); asimismo, existen ejemplos de otros metales que han sido utilizados en esta reacción.^[39]

b) Naturaleza del ligando

Se han usado a lo largo de la historia diferentes ligandos, la mayoría de los cuales tienen en común la presencia de un anillo fenílico sustituido con una cadena en la cual se encuentra el átomo o átomos donadores. De estos ligandos cabe destacar las bases de Schiff, los iminofosforanos, los ligandos “*pincer*” o la familia de las semi- y tiosemicarbazonas (Figura 3).

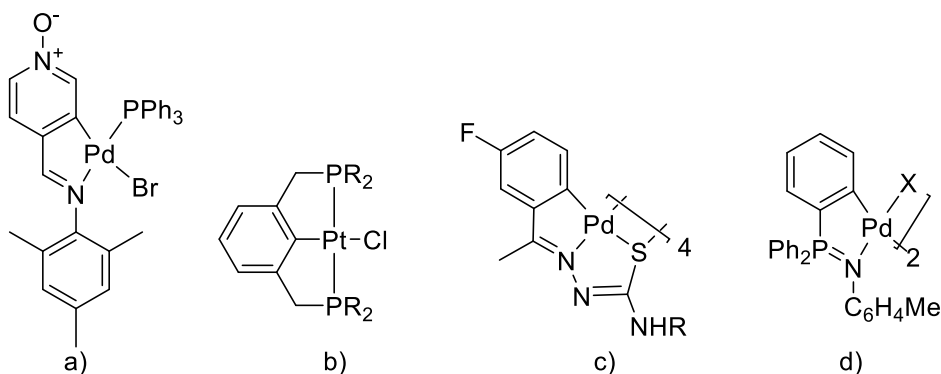


Figura 3: Ejemplos de ligandos utilizados en reacciones de ciclometalación: a) base de Schiff,^[40] b) ligandos “pincer”,^[41] c) tiosemicarbazonas,^[37] d) iminofosforanos.^[42]

Normalmente la reacción de ciclometalación da como resultado preferentemente compuestos en los cuales se forma un anillo de cinco miembros, al ser este el más estable.^[18,43] Sin embargo, esta regla general, también presenta excepciones.^[44,45]

Asimismo, en cuanto a la naturaleza del ligando, se deben de tener en cuenta otros factores como la *influencia del átomo donador* y la *influencia del grupo C-R*.

b.1) Influencia del átomo donador

El átomo donador, como su propio nombre indica, ha de poseer un par electrónico libre para poder compartirlo con el centro metálico; en la bibliografía aparecen, normalmente, como tales los átomos pertenecientes a los grupos 15 y 16. La influencia que estos puedan presentar a la hora de determinar el resultado de la reacción de ciclometalación depende de la interacción que el correspondiente átomo donador tenga con el metal que se va a ciclometalar y esta viene determinada, en la mayoría de los casos, por las reglas ácido base de Pearson.^[40] Por último, la presencia de más de un átomo donador en el ligando orgánico favorece la ciclometalación al facilitar el acercamiento del átomo de carbono al metal.

En el caso de que un mismo ligando presente la posibilidad de ciclometalarse de forma *exo* o *endo* (Figura 4), la segunda es la más favorecida debido a que el compuesto resultante, al incluir el doble enlace imínico dentro del ciclo, es más probable que presente metaloaromaticidad,^[46] la cual le aporta una mayor estabilidad al compuesto resultante. Este “factor *endo*”, en la mayoría de los

casos, prevalece sobre el resto de los factores que condicionan el resultado de la reacción de ciclometalación si bien, hay algunas excepciones.^[47-49]

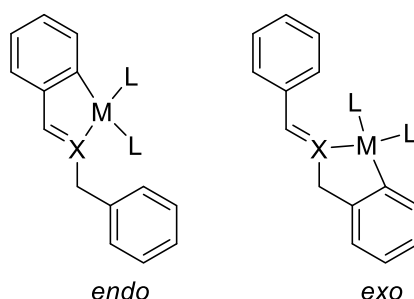


Figura 4: Estructuras *endo* y *exo* del mismo ligando donde X es el átomo donador y M el metal.

b.2) Influencia del grupo C-R

Aunque normalmente la ciclometalación tiene lugar sobre un átomo de carbono con hibridación sp^2 perteneciente a un anillo fenílico, se conocen casos en los que esta se produce en átomos de carbono con hibridación sp^3 ^[50] o en carbonos sp^2 no fenílicos como pueden ser el ferroceno, que presenta muchas similitudes con un anillo fenílico en cuando a reactividad,^[51,52] o una olefina^[53] (Figura 5).

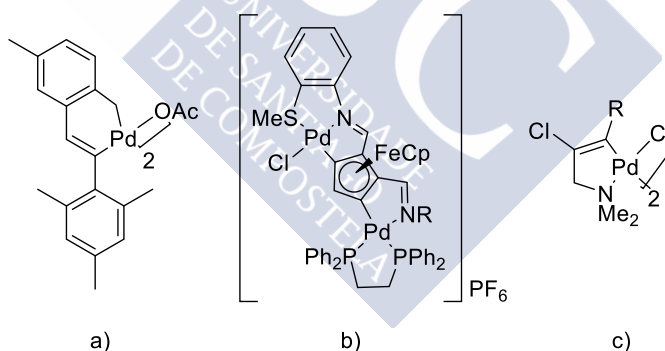


Figura 5: Ejemplos donde el carbono ciclometalado no es un carbono sp^2 fenílico.

c) Condiciones experimentales

Las condiciones experimentales en las que se lleva a cabo la reacción de ciclometalación son también factores a tener en cuenta. Como, por ejemplo, la elección del disolvente que dependerá tanto de la solubilidad de los compuestos de partida como de la temperatura necesaria para llevar a cabo la

ciclometalación. El tiempo de reacción también puede variar, así como la elección de una u otra sal metálica.

Por ejemplo, en el caso de los paladacilos la reacción de ciclometalación se verá favorecida por una sal metálica donde el paladio sea más electrofílico, siendo el orden de reactividad de las sales más comunes $\text{Pd}(\text{OAc})_2 > \text{M}_2\text{PdCl}_4 > \text{PdCl}_2$.^[54]

En ciertas ocasiones es necesario añadir una base (Figura 6), bien para neutralizar el medio de reacción (si se obtiene un subproducto ácido), o bien para favorecer la eliminación del protón del grupo C–H que va a ser metalado, cuando el mecanismo es de activación electrofílica. Normalmente la base usada en estos casos es el NaAcO, puesto que otras pueden competir por las posiciones de coordinación alrededor del metal.^[55]

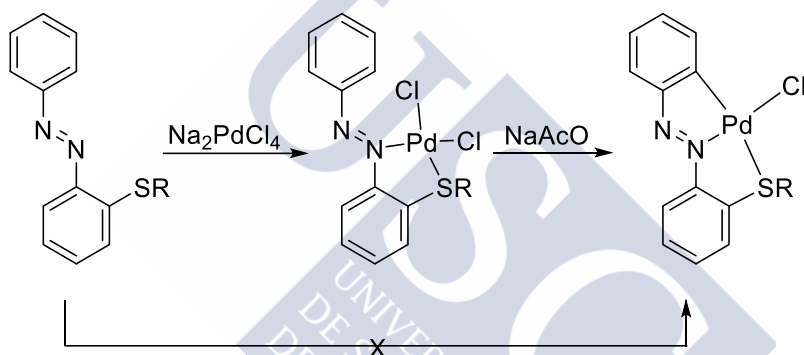


Figura 6: Ejemplo de la necesidad de una base en la síntesis de compuestos ciclometalados.^[56]

En estos casos, tanto si el acetato está presente como coligando o actúa como base externa, estudios teóricos postulan la formación de un estado de transición (Figura 7) en el cual el grupo carboxílico interviene en la desprotonación del carbono que se va a metalar y, además, actúa cediendo carga al metal, estabilizándolo. Esta situación concertada es bastante común en la síntesis de compuestos ciclometalados derivados de metales de los grupos 8 al 10 de transición y recibe el nombre de mecanismo de desprotonación concertada (CMD por sus siglas en inglés).^[57]

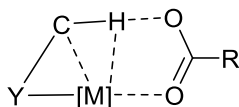


Figura 7: Estado de transición general propuesto para el mecanismo de desprotonación concertada.

La cantidad de base empleada depende del metal. Así, por ejemplo, en el caso de la síntesis de derivados ciclometalados usando la sal Li_2PdCl_4 , en el último paso del proceso se echa un exceso de NaAcO , mientras que para la misma síntesis usando $[\text{Pt}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]$, la cantidad de base ha de ser la estequiométrica, puesto que, un exceso favorece la reducción del platino.

1.1.2 Reactividad de los compuestos ciclometalados

Los compuestos ciclometalados sufren fundamentalmente dos tipos de reacciones, aquellas que afectan al enlace $\sigma\text{M}-\text{C}$ y las que implican al enlace $\sigma\text{metal}-\text{átomo donador}$ o a enlaces del metal con otros ligandos.

1.1.2.1 Reacciones de intercambio de ligandos

Una de las reacciones de intercambio más comunes es entre ligandos puente de diversa índole, como por ejemplo el intercambio entre ligandos acetato puente y ligandos haluro puente (Figura 8), este tipo de reacciones se llevan a cabo en condiciones suaves.^[58,59]

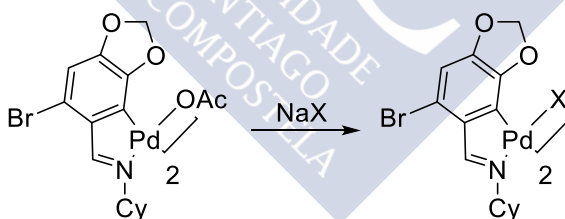


Figura 8: Ejemplo de reacción de intercambio de ligandos puente, donde X es un ligando haluro.

Otro tipo de reacción interesante es la que presentan estos compuestos con ligandos neutros como son los ligandos fosfina,^[60] o los ligandos derivados de bases nitrogenadas;^[61,62] ambos pueden actuar a su vez como ligandos mono- o bidentados. En el caso de que el ligando sea una fosfina, existe un fenómeno denominado “*transfobia*” que consiste en la dificultad que existe para coordinar un ligando fosfina en posición *trans* al átomo de carbono metalado del ligando orgánico.^[63]

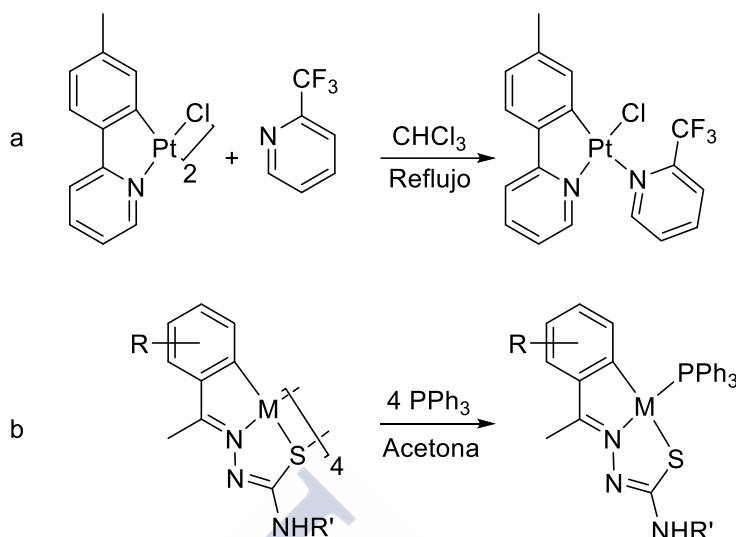


Figura 9: a) reacción de sustitución de un ligando cloruro por un ligando nitrogenado, b) reacción de un ligando monofosfina con el enlace M–S, (M puede ser Pd o Pt).

A la hora de hacer reaccionar los compuestos ciclometalados con ligandos neutros también hay que tener en cuenta que, aunque normalmente el enlace Pd–L es bastante lábil, en el caso de que L = halogenuro, a veces es necesario usar un agente precipitante tal como AgClO_4 o NH_4PF_6 para liberar una de las posiciones de la esfera de coordinación del metal y, así, favorecer la reacción.^[64]

Los compuestos resultantes de la reacción con estos ligandos neutros en la mayoría de los casos tienen mayor solubilidad que sus predecesores y, por lo tanto, también son más fáciles de caracterizar mediante las técnicas espectroscópicas habituales.

1.1.2.2 Reactividad del enlace Pd–C

A pesar de que el enlace Pd–C es un enlace fuerte que está estabilizado por la presencia del anillo quelato existe la posibilidad de que se produzcan reacciones de inserción en el mismo. Estas reacciones de inserción constituyen, además, la base para una parte de las aplicaciones de los compuestos ciclometalados en síntesis. Ejemplos de posibles inserciones en el enlace Pd–C son las reacciones de inserción de CO ,^[65] de alquinos,^[66] alquenos o haluro de acilo entre otras (Figura 10).^[67,68]

1.1.3 Aplicaciones de los compuestos ciclometalados

En las últimas décadas, los compuestos ciclometalados han presentado un gran avance en catálisis,^[69–71] ofreciendo la posibilidad de funcionalizar o activar el enlace C–H (Figura 10) de manera que se ha conseguido reducir, drásticamente, tanto el tiempo, como el número de residuos en las reacciones orgánicas. Esto ha conducido a un considerable aumento de los rendimientos, lo cual los hace muy atractivos para la industria, donde su principal uso es en la síntesis de productos naturales o derivados;^[72] si bien, también se utilizan en células solares,^[73,74] como material para fabricar OLEDs,^[75] como sensores,^[76] o como agentes anticancerígenos,^[77] entre otros.

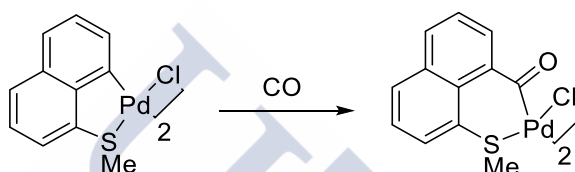


Figura 10: Ejemplo de una reacción de inserción en el enlace Pd–C.^[78]

1.1.4 Tiosemicarbazonas y Semicarbazonas

Las tiosemicarbazonas y semicarbazonas son compuestos de naturaleza orgánica, productos de la reacción de condensación entre un aldehído o una cetona con el grupo amino de una (tio)semicarbazida. Normalmente la reacción se lleva a cabo en medio ácido, el cual actúa favoreciendo la condensación. Además, en disolución presentan un equilibrio tautomérico entre las formas *enol* y *ceto* como se recoge en la Figura 11.

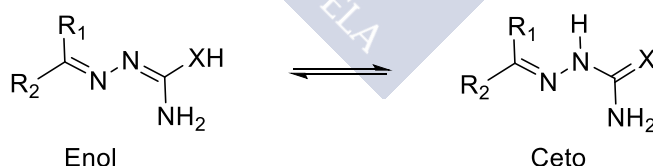


Figura 11: Equilibrio tautomérico en disolución.

Estudios cristalográficos han demostrado que la disposición de este tipo de ligandos es plana en la mayoría de los casos y que, además, el heteroátomo (X) se encuentra en posición *trans* al doble enlace N=C; siendo, por tanto, mayoritario el isómero *E* (Figura 12), lo cual es debido a la posibilidad de formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares que lo estabilizan.^[79]

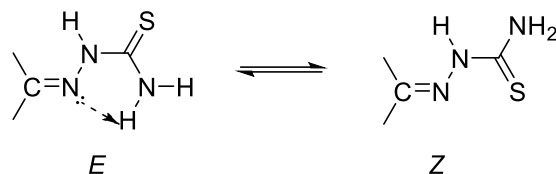


Figura 12: Isomería *E/Z*, donde la flecha de puntos indica el enlace de hidrógeno intramolecular del isómero *E*.

Cuando reaccionan con cationes metálicos, las (tio)semicarbazonas pueden actuar como ligandos de diversa denticidad al poseer en su estructura un número variable de átomos donadores. Así pues, existen derivados metálicos de las mismas en los que actúan como ligandos mono-,^[80,81] bi- [*N, X*],^[82] tri- [*X', N, X*]^[83] (donde *X* puede ser oxígeno o azufre) o multidentados; en este último caso la condensación suele producirse con dialdehídos o dicetonas.^[84] Cuando actúan como ligandos [*C, N, X*] dan como resultado compuestos ciclometalados.^[85–87]

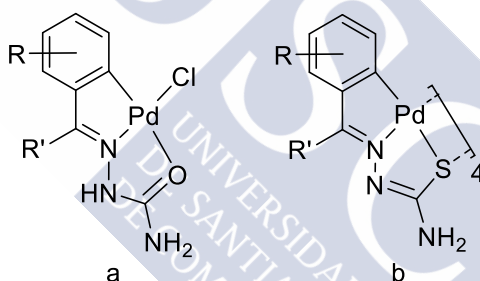


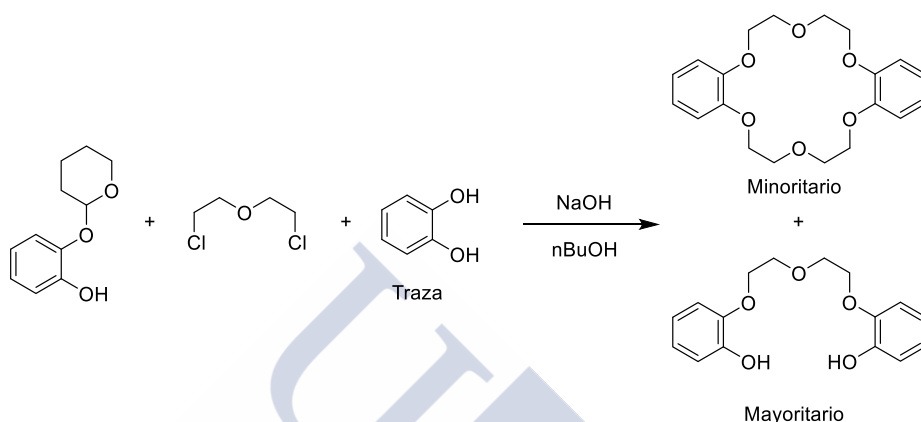
Figura 13: Ejemplo de compuestos ciclometalados derivados de ligandos (tio)semicarbazonas.

El principal uso de los compuestos derivados de las (tio)semicarbazonas es en quimioterapia, como agentes antibióticos o como agentes antitumorales debido a su citotoxicidad.^[88–90]

1.2 Éteres corona

El concepto de macrociclo fue definido como una molécula cíclica con al menos tres átomos donadores y en donde el tamaño del anillo resultante es de al menos nueve átomos.^[91] Los éteres corona son una familia de macrociclos cuya característica principal es que los átomos donadores son átomos de oxígeno separados por espaciadores, que son cadenas carbonadas (generalmente $\text{CH}_2\text{--CH}_2$). El nombre surge de la forma que adoptan al coordinarse a un catión.

Los éteres corona fueron sintetizados por primera vez por Pedersen en 1967^[92] a partir de catecoles (Esquema 4) y su trabajo fue galardonado, en 1987, con el Premio Nobel en Química junto con Lehn y Cram por su “desarrollo y uso de moléculas con interacciones altamente selectivas y estructuralmente específicas”.



Esquema 4: Síntesis del primer éter corona; siendo este el compuesto minoritario.

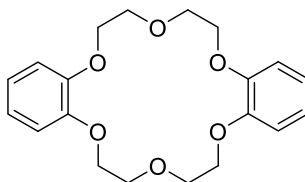
Como se puede apreciar en el Esquema 4, el descubrimiento de este tipo de macrociclos fue fortuito, al observarse la presencia de trazas de impureza derivada de la descomposición del producto de partida.

1.2.1 Nomenclatura de los éteres corona

Los nombres de esta serie de compuestos se vuelven largos y difíciles de manejar utilizando la nomenclatura orgánica clásica. Por lo tanto, al ser tratados como familia también se les ha otorgado una nomenclatura propia basada en el tamaño del anillo y en el número de átomos de oxígeno entre otros:^[92]

1. Número y tipo de anillos unidos a la estructura macrocíclica.
2. Número total de átomos en el anillo correspondiente al éter corona.
3. El término corona.
4. Número de átomos de oxígeno en el anillo.

Además, se ha de tener en cuenta a la hora de pasar del nombre a la estructura, que ésta se ha de formar buscando la máxima simetría en todos los casos.

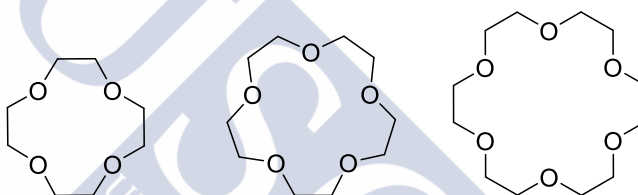


Dibenzo-18-corona-6

Figura 14: Ejemplo de nomenclatura de éteres corona.

1.2.2 Formas de coordinación de los éteres corona

Los éteres corona son ligandos neutros con densidad de carga negativa dentro de la cavidad del anillo, lo que los hace idóneos para la coordinación de cationes. Además, el tamaño de la cavidad macrocíclica varía dependiendo del número de eslabones $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ que haya en la estructura (Figura 15), lo cual los hace selectivos con respecto al tamaño del catión a la hora de encapsularlos.



Tamaño del hueco/Å

1,2 - 1,5

1,7 - 2,2

2,6 - 3,2

Figura 15: Relación del tamaño del hueco de los éteres corona de 4, 5 y 6 átomos de oxígeno.

Las formas de coordinarse que presentan los éteres corona frente al catión correspondiente, son principalmente de dos tipos, como se puede ver en la Figura 16. El primero, de estequiometría 1:1, en el cual el catión metálico se encuentra dentro del macrociclo y el segundo, de estequiometría 2:1 (ligando : metal) también conocida como “*sandwich*”, en el cual el catión es, *a priori*, demasiado grande para entrar dentro de la cavidad del macrociclo, por lo que termina situándose entre dos éteres corona coordinándose con ambos a la vez.^[93]

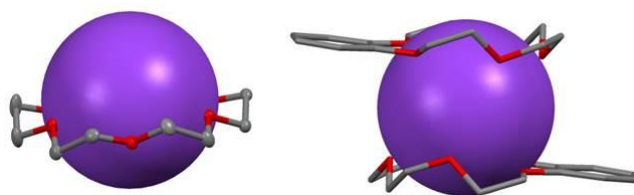


Figura 16: Representación esquemática de las dos formas de coordinación de potasio con éter corona. A la izquierda 18-corona-6:potasio 1:1 (adaptado de Smiles *et al.*)^[94] y a la derecha benzo-15-corona-5:potasio 2:1.^[95]

Por último, cabe destacar que existen dos formas de selectividad del éter corona frente al catión correspondiente: “*best-fit*”; es decir, que la selectividad se rige según el tamaño del catión y la cavidad del éter corona únicamente, o “*maximum contact point (MCP)*”, en la cual el mayor número de interacciones electrostáticas que se produzcan entre el catión y los átomos de oxígeno del éter corona será el factor determinante para la selectividad. La primera es la que se produce normalmente en disolución, mientras que la segunda es la predominante en fase gas.^[96]

1.2.3 Aplicaciones de los éteres corona

Las aplicaciones de los éteres corona se basan principalmente en su capacidad para coordinarse a cationes discriminando por tamaño, lo que los hace muy útiles como sensores o como modelos biológicos.^[97] Los éteres corona también pueden usarse como un grupo funcional, que puede combinarse con otras funcionalidades presentes en la molécula para potenciarlas o mejorarlas (ejemplos de esto son de la capacidad fotoquímica de compuestos cromóforos^[98] o la capacidad de obtención de nuevos materiales ferroeléctricos de menor toxicidad, entre otros).^[99] Es de gran interés, también, la coexistencia de derivados organometálicos con éteres corona, dando lugar a compuestos metalomesógenos^[100,101] o quimiosensores.^[102,103]

Aunque existen derivados de éteres corona con diferentes cationes,^[104–106] de entre todos los metales alcalinos, el potasio es el que más se ha estudiado por su importancia a nivel biológico. En este caso cobra importancia el estudio de la coordinación tipo 2:1, puesto que la presencia de “*sandwiches*” de potasio puede cambiar la quiralidad y dirección de giro de polímeros,^[107] lo que puede ser decisivo para la selectividad de quimiosensores frente a otros cationes como Ca^{2+} o Na^{+} que también son abundantes en el medio biológico.^[108,109]

1.2.4 Éteres corona en ciclometalación

En los primeros casos en los que se usó una funcionalidad éter corona como parte de un compuesto ciclometalado, la metalación tenía lugar dentro de la cavidad del macrociclo, puesto que este estabiliza el producto de la reacción.^[110,111] En 2001 Bezsoudnova *et al.*,^[112] utilizaron la funcionalidad éter corona para aumentar la solubilidad de un paladaciclo y desde ese momento se han llevado a cabo varios estudios para combinar las posibles aplicaciones de los éteres corona con la presencia de una parte ciclometalada en la estructura (Figura 17).^[113–116]

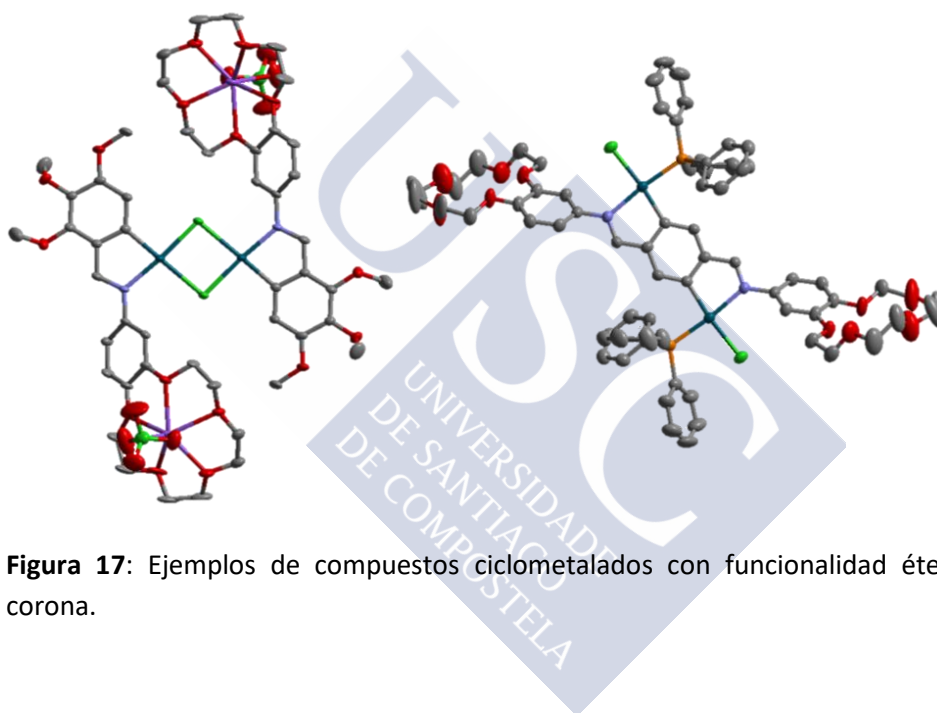


Figura 17: Ejemplos de compuestos ciclometalados con funcionalidad éter corona.

1.3 Cálculos teóricos

Los cálculos teóricos buscan resolver la ecuación de Schrödinger (Ecuación 1)^[117] y calcular así la energía del sistema. Además, también pueden valer para obtener información sobre ciertas propiedades del mismo; como, por ejemplo, calcular un espectro de IR o de UV-Vis, entre otras. Este tipo de cálculos solo es posible llevarlos a cabo de forma manual cuando el sistema de estudio tiene pocos electrones, puesto que al incrementar su número también se incrementa la dificultad de la resolución de la Ecuación 1.

$$\text{Ecuación 1: } \hat{H}\Psi = E\Psi$$

Ecuación de Schrödinger simplificada e independiente del tiempo, donde \hat{H} es el operador Hamiltoniano, Ψ es la función de onda y E es la energía.

Con el paso del tiempo, los avances en computación han facilitado la realización de este tipo de operaciones matemáticas. Sin embargo, el número de átomos en el sistema sigue siendo un factor determinante para el cálculo de la energía total, puesto que suponen un incremento en el coste computacional, lo que hace que en algunos casos realizar dicho cálculo sea imposible. Históricamente, han ido surgiendo diferentes aproximaciones que permitieron solventar en cierta manera este problema, las cuales se pueden clasificar en dos grandes grupos, siendo el primero el estudiado en este trabajo:^[118]

- Métodos de estructura electrónica, o aquellos que se basan en el estudio de los electrones de moléculas aisladas partiendo de la premisa de que estos se mueven mucho más rápidamente que los núcleos, por lo que se desprecia la energía cinética de estos últimos.
- Métodos de dinámica química, en este caso el estudio abarca tanto al electrón como al correspondiente núcleo, bien usando las leyes de la química cuántica, bien de la dinámica clásica o una combinación de ambas.

1.3.1 Métodos de estructura electrónica

1.3.1.1 Optimización de la estructura y cálculo de frecuencias

Normalmente en este tipo de cálculos el procedimiento para estudiar cualquier sistema empieza por la optimización de la estructura de la molécula. Al optimizar la estructura lo que se hace es modificarla mediante el desplazamiento de los átomos que la conforman hasta hallar una forma de la

misma que se corresponda con un mínimo de energía (pico B Figura 18), el cual se ha demostrado que solo existe con ciertos valores.

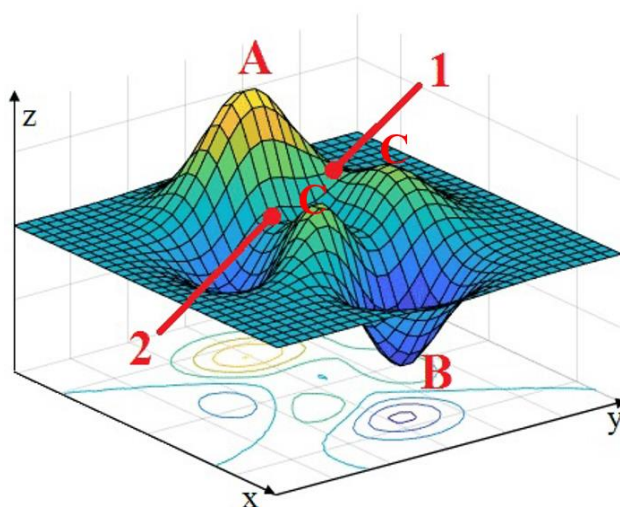


Figura 18: Ejemplo de una imagen de una superficie de energía potencial aleatoria.^[119] Donde A, B y C son el máximo global, el mínimo y máximos locales, respectivamente y 1 y 2 son dos *saddle points* (puntos que son máximos en un sentido y mínimos en otro).

Para comprobar que se ha llegado a un mínimo absoluto y no a un mínimo local, se realiza un cálculo de frecuencias al mismo nivel teórico. De dicho cálculo se extraen las frecuencias de vibración de la molécula, el espectro de IR teórico y valores termodinámicos como pueden ser valores de entalpía (H) o de energía libre de Gibbs (G). Todas las frecuencias han de tener valores positivos para confirmar que es un mínimo; en el caso de que haya una frecuencia negativa, podría tratarse de un estado de transición, si hay más de una hay que volver a optimizar la estructura.

Para realizar los cálculos de optimización, existen diferentes aproximaciones para poder aplicar el hamiltoniano a la función de onda cuando hay más de un electrón.

1.3.1.2 Aproximación de Hartree–Fock (HF)

Esta consiste en la consideración de que cada electrón interacciona con el núcleo correspondiente (de una manera similar al átomo de hidrógeno) y la influencia de los otros electrones se considera promediada, con lo cual se consigue adaptar la forma de resolver la ecuación de Schrödinger para el átomo

de hidrógeno a átomos con un mayor número de electrones.^[120,121] Los cálculos utilizando este método (también conocido como *ab initio*) son los más precisos a la hora de comparar los resultados con los datos experimentales. La principal desventaja es el elevado coste computacional asociado; además, la premisa estudiada con este tipo de cálculos obvia la interacción que pueda existir entre cada electrón de estudio y los otros.

1.3.1.3 Cálculos semiempíricos

Los cálculos semiempíricos usan los mismos principios físicos de la aproximación Hartree–Fock e introducen valores experimentales con el fin de reducir el coste computacional. De hecho, la principal ventaja radica en que son cálculos que no necesitan grandes recursos para llevarse a cabo. Sin embargo, el mayor inconveniente reside en que están limitados a la presencia de datos experimentales y, como consecuencia, su baja precisión cuantitativa en los valores obtenidos.

1.3.1.4 Teoría del funcional de la densidad (DFT)

En la década de 1960 surgieron un nuevo tipo de aproximaciones para la resolución de la ecuación de Schrödinger que dieron lugar a la metodología conocida como *teoría del funcional de la densidad electrónica (DFT)*.^[122,123] Estas nuevas aproximaciones buscaban una forma de obtener resultados parecidos a los que se extraían con el método Hartree–Fock, pero con cálculos más sencillos que permitieran estudiar sistemas más complejos. Para ello, a la hora de calcular tanto la energía como las propiedades de un sistema en vez de asignar una función a cada electrón las funciones pasan a depender de la densidad electrónica, englobando a todos los electrones en una distribución de probabilidad (Ψ^2) lo que se traduce en la creación de un nuevo tipo de determinante, también conocido como el determinante de Kohn–Sham. Años más tarde, se comprobó que los orbitales generados por las funciones de Kohn–Sham son cuantitativamente semejantes en energía con los generados por el método Hartree–Fock, haciendo que las predicciones de ambos métodos sean comparables en precisión.^[124,125] Por esto, a día de hoy, el método de cálculo más usado es el DFT, puesto que es el que ofrece resultados más precisos con un menor coste computacional.

A diferencia de los otros dos tipos de cálculos, cuando se usa la densidad electrónica como variable, es necesario usar funcionales para computar la energía y el cálculo de las propiedades del sistema. Un funcional en este caso es una ecuación en la cual sus términos son funciones (basis set). Dentro de los

cálculos DFT existen dos tipos: los *funcionales puros* que no incluyen términos derivados de la teoría Hartree–Fock y los *funcionales híbridos*, que sí asumen parte de las premisas de los métodos Hartree–Fock.^[126] Normalmente los más usados son los funcionales híbridos, porque son también los que proporcionan datos más precisos.

1.3.1.5 Funcionales

A la hora de elegir el funcional adecuado para el tipo de cálculos que se van a llevar a cabo es necesario tener en cuenta ciertos aspectos. Los principales son el tipo de molécula que se va a tratar y el tipo de cálculo que se va a realizar. El funcional más usado en la bibliografía y el más versátil es el funcional híbrido B3LYP que combina los trabajos de Becke con los de Lee, Yan y Parr.^[127] También es muy conocido el funcional PBE (Perdew, Burke y Ernzenhof)^[128,129] y en las últimas décadas ha surgido una nueva familia conocida como los funcionales de Minnesota, por el lugar en el que se han desarrollado; en concreto el M06 es el que se aplica a compuestos con metales.^[130] Así pues, la elección de un funcional u otro no es fácil y no existe ninguno idóneo para todo tipo de situaciones.

1.3.1.6 Cálculos DFT dependientes del tiempo

Los cálculos teóricos normalmente se hacen usando la función de onda independiente del tiempo, sin embargo, existe un tipo de cálculos que se encargan de la completa resolución de la ecuación de Schrödinger, estos son los que se conocen como cálculos DFT dependientes del tiempo (TDDFT).^[131] Este tipo de análisis permite obtener la energía de los estados excitados y, por lo tanto, al computar la diferencia entre esta y la energía del estado estacionario correspondiente, se pueden predecir los valores de las posiciones de las bandas en el espectro de UV-Vis.^[132] En este tipo de trabajos, a la hora de elegir un funcional u otro, es recomendable usar funcionales híbridos como los de B3LYP o PBE, dado que son los que dan resultados más parecidos a los valores experimentales.

1.3.2 Cálculo

1.3.2.1 Aproximación de campo consistente

En el apartado anterior se han explicado las diferentes aproximaciones que existen para resolver la ecuación de Schrödinger de sistemas de más de un electrón. Estas aproximaciones implican que la resolución de la integral para calcular la energía no sea exacta y haya que emplear métodos de tanteo, o lo que es lo mismo, que al principio se genere una función de prueba la cual es

necesario ir ajustando hasta que se obtengan unos valores dentro de unos intervalos determinados; en definitiva, que converjan. Este método de cálculo se conoce como aproximación de campo consistente (SCF).^[118] Cabe destacar que, si bien en todos los casos, la resolución de la ecuación de Schrödinger es mediante el planteamiento de funciones de prueba que se van mejorando de una manera progresiva, las aproximaciones que hacen los métodos tanto Hartree–Fock como DFT para obtener los valores de la energía del sistema no son iguales desde el punto de vista físico.

1.3.2.2 Bases

Las bases son funciones matemáticas diseñadas para construir la función de onda del sistema de estudio, puesto que los orbitales se obtienen mediante la combinación lineal de las mismas. Así pues, las bases no se usan aisladas y siempre se usan en conjunto o *Basis Set*.

Dependiendo del tamaño de las funciones, es decir, del número de componentes que presenten, los cuales pueden incluir descripciones mayores o menores de diferentes comportamientos del orbital, el resultado del cálculo puede variar. Una base que presente polarizabilidad, por ejemplo, permitirá al orbital cambiar no solo de tamaño, sino también de forma.

Dicho de otra manera, cuanto más complejo sea el *Basis Set* (tiene más términos) más características del orbital va a estudiar, con lo cual dará lugar a cálculos más precisos. Es por esta razón que siempre se tiene que usar el *Basis Set* más grande que sea posible para el sistema, aunque a veces incrementar mucho la complejidad se traduce en mayor coste computacional o en tiempos de espera demasiado largos. En algunos casos, sobre todo cuando existen metales en la molécula, se suelen combinar bases de diferente tamaño y propiedades para abarcar las necesidades de todos los átomos presentes sin elevar demasiado la complejidad del cálculo.^[118]

1.3.2.3 Nomenclatura

Cabe destacar la forma en la que se presentan estos cálculos en un trabajo, normalmente se suele escribir: método/basis set y método/basis set// método/basis set, en el caso de que el cálculo de estudio (izquierda) no es el mismo que el que se usó para hacer la optimización de la energía (derecha).

1.3.2.4 Disolvente

Aunque la mayoría de los cálculos teóricos se lleven a cabo en fase gas, esta situación no siempre es la ideal, puesto que la mayoría de las reacciones tienen

lugar en disolución. Ello implica que, además de los compuestos que reaccionan, en el medio también hay moléculas de disolvente cuya interacción en algunos casos no puede ser obviada.

Existen dos formas de introducir el disolvente en el cálculo de la energía del sistema: a) el modelo discreto y b) el modelo continuo.^[133] En el primero las moléculas de disolvente se introducen de manera individual, con lo cual sirve para calcular la interacción entre este y la molécula de estudio; sin embargo, el gasto computacional puede llegar a ser muy elevado cuando se trata de moléculas grandes. Además, los resultados obtenidos son muy dependientes del diseño del experimento (en qué posiciones concretas se coloquen las moléculas de disolvente con respecto al sistema de estudio). Sin embargo, el segundo modelo, interpreta al disolvente como un dipolo continuo que se caracteriza por el valor de la constante dieléctrica (ϵ). La interacción entre el disolvente y el soluto es electrostática y se calcula de manera independiente del cálculo de la optimización de la estructura. Normalmente este tipo de cálculos sirven para corregir el valor de los datos termodinámicos que se obtienen de un cálculo de frecuencias.^[134,135]

1.3.2.5 Programa

Existen varios programas para realizar cálculos teóricos con las diferentes aproximaciones (Dalton,^[136] GAMESS^[137] o Gaussian^[138] entre otros). De entre todos destaca el programa Gaussian el cual, desde su primera versión (Gaussian 70) creada en los años 70 del siglo pasado, se convirtió en el primer programa “*ab initio*” más usado por los científicos que no eran puramente teóricos, debido a la manera de representar los resultados obtenidos.

1.3.2.6 Cálculos teóricos en ciclometalación

Los cálculos teóricos presentan una amplia variedad de aplicaciones tanto en el campo de la química como en otras áreas.^[139] No es por eso de extrañar que también se utilicen en el estudio de los compuestos ciclometalados y, principalmente, a la hora de analizar el mecanismo de la reacción de ciclometalación. Además, se han realizado estudios sobre la intervención específica que tiene el ligando acetato en la obtención de complejos ciclometalados y el mecanismo CMD;^[57] y se han obtenido datos teóricos de la presencia de un intermedio de transición, en el cual hay una interacción agóstica^[20,140] frente al clásicamente postulado intermedio arenio.^[14] También hay estudios sobre la competencia a la hora de la formación de compuestos ciclometalados con anillos de cinco o siete miembros.^[141]

Otra aplicación interesante de los cálculos teóricos en el campo de la ciclometalación es en el estudio de su reactividad. Por ejemplo, el estudio del mecanismo de reacciones de catálisis como la de Suzuki–Miyaura^[142] o como agentes en fotoquimioterapia,^[143] entre otras.

Por último, también presentan gran utilidad a la hora de la predicción e interpretación de espectros tanto de IR como de UV-Vis de compuestos ciclometalados^[139,144] o para estudiar diferentes estados de oxidación sobre un mismo metal.^[145]





2 Antecedentes y objetivos



2.1 Antecedentes

En el grupo de Química Macrocíclica y Organometálica (QUIMAOR) de la Universidad de Santiago de Compostela (USC), existe una línea de investigación muy activa dedicada a compuestos ciclometalados principalmente de paladio y platino, que abarca desde la síntesis y caracterización hasta el estudio de su reactividad y sus posibles aplicaciones, como por ejemplo en catálisis. Para ello, se han escogido, como ligandos para llevar a cabo la ciclometalación, bases de Schiff,^[56,146–148] (tio)semicarbazonas^[60,87] e iminofosforanos.^[149–151]

A lo largo de los años, se han conseguido avances en este campo, los cuales no siempre han dado como resultado compuestos ciclometalados, tales como la ciclometalación en carbonos sp^2 pertenecientes al anillo ciclopentadienilo del ferroceno o de olefinas^[52,152,153] y en carbonos sp^3 , con formación de un anillo ciclometalado de seis miembros con estructura trinuclear;^[44] también se han obtenido compuestos ciclometalados donde el metal utilizado es Mn (I) (Figura 19).^[154]

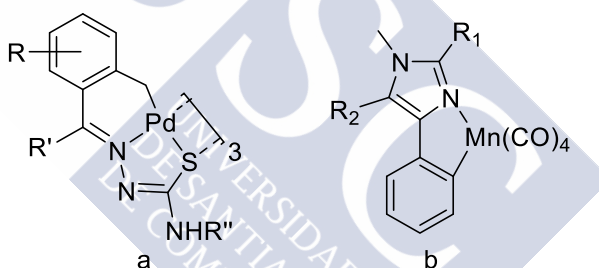


Figura 19: Ejemplos de compuestos ciclometalados sintetizados en el grupo QUIMAOR. a) ciclometalación en un carbono sp^3 y b) ciclometalación de Mn (I).

Así mismo, se ha estudiado la reactividad de los compuestos ciclometalados derivados de paladio y platino en reacciones de intercambio de ligandos puente, bien por otras especies que también actúan como ligando puente o por ligandos quelato como, por ejemplo, el ligando acetilacetato.^[155] En cuanto a la reactividad frente a ligandos neutros, esta se ha estudiado usando como ligandos aminas y fosfinas, principalmente. Las fosfinas que poseen más de un átomo donador en su estructura, pueden actuar como mono-,^[156] bi-, o tridentadas;^[157] incluso pueden dar lugar a compuestos estables, con un átomo de fósforo libre, que actúan como metaloligandos $[P,S]$, pudiendo coordinarse, así, a un segundo metal dando lugar a derivados homo- y heterodinucleares (Figura 20).^[158,159]

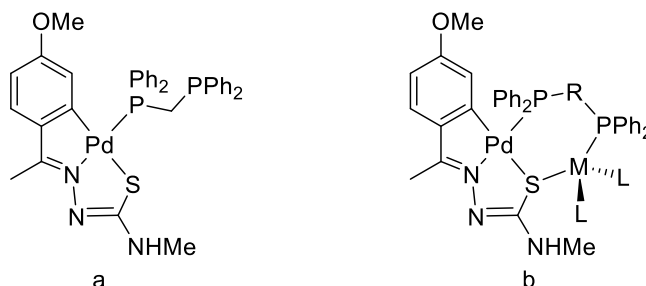


Figura 20: a) Metaloligando $[P,S]$ con un ligando difosfina monodentado y b) compuesto binuclear.

Por otro lado, en el caso de las fosfinas tridentadas, se ha conseguido la obtención sistemática de una serie de compuestos en los cuales el átomo de paladio se encuentra pseudopentacoordinado; que, en muchos casos, presentan una distancia Pd–N lo suficientemente pequeña como para considerar una geometría de bipirámide trigonal entorno al átomo de paladio (Figura 21).^[160]

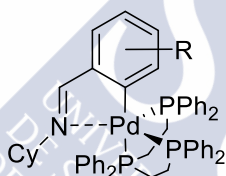


Figura 21: Pseudopentacoordinación de un átomo de paladio

Por último, se ha estudiado la aplicabilidad de este tipo de compuestos en reacciones de acoplamiento cruzado tales como la reacción de Suzuki-Miyaura^[161–163] y la de Mizoroki-Heck.^[152]

En la actualidad, el estudio de los compuestos ciclometalados de paladio y platino sigue diferentes vías. En el caso de los paladaciclos, la investigación se centra en sus aplicaciones como catalizadores, bien activando el enlace C–H,^[164–167] bien en reacciones estequiométricas para la obtención de compuestos orgánicos con nuevos grupos funcionales^[168] y en el estudio como agentes citotóxicos.^[169] Para los compuestos ciclometalados de platino, existen principalmente dos campos de estudio: su posible aplicación como agentes anticancerígenos^[170–172] y sus propiedades luminiscentes que los hacen potencialmente aplicables como componentes de OLEDs.^[173–175]

La investigación dentro del campo de los éteres corona, se basa en la coordinación selectiva que estos presentan frente a cationes, por lo que suelen ser usados en la eliminación de metales pesados contaminantes del medio.^[176,177]

2.2 Objetivos

El motivo de esta línea de investigación es la síntesis de una serie de nuevos compuestos ciclotmetalados añadiendo el grupo funcional éter corona. Se sabe que los éteres corona tienen afinidad para coordinar metales no transicionales, con lo cual hay la posibilidad de incluir en un compuesto ciclotmetalado de un metal de transición otro no transicional, siguiendo una línea de investigación comenzada previamente en el grupo.^[163] Con ello se pretende estudiar la posibilidad de que haya metales transicionales y no transicionales en un mismo compuesto y las nuevas interacciones y propiedades que puedan derivarse de tal circunstancia.

A pesar de que ya existen estudios previos sobre compuestos ciclotmetalados que contienen al macrociclo éter corona en su estructura, en el presente trabajo el carbono ciclotmetalado y el éter corona están sobre el mismo anillo fenílico, con lo que se pensó que habría mayor influencia entre la captación de cationes y la ciclotmetalación. Si bien, esta parte del trabajo se centrará en la parte sintética.

En una segunda parte, se desarrollarán una serie de estudios teóricos (mediante cálculos DFT) sobre resultados experimentales, bien del presente trabajo o como consecuencia de otras reacciones llevadas a cabo en el grupo de investigación, que ayuden en la interpretación de los resultados.

Así pues, el presente trabajo se estructura en dos partes: una experimental y otra teórica.

2.2.1 Parte experimental

Para obtener este tipo de compuestos, se utilizaron como precursores, para la síntesis de tiosemicarbazonas y semicarbazonas, cetonas y aldehídos con la funcionalidad éter corona (Figura 22).

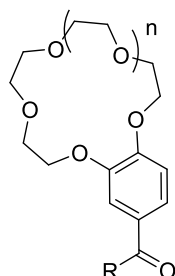


Figura 22: Precursores usados en este trabajo; $n = 1, 2$ y $R = \text{Me}, \text{H}$.

A continuación, se estudió la reactividad de los compuestos ciclometalados obtenidos, frente a ligandos mono- y difosfina haciendo una división, a su vez, entre ligandos difosfina de cadena corta (dppe y vdpp) y ligandos difosfina de cadena larga (dppe, dppp, dppb y dppf). El motivo de esta división es la posibilidad que ofrecen las fosfinas de cadena corta de obtener metaloligandos, los cuales serían aptos para la coordinación a un segundo metal. Sin embargo, las fosfinas de cadena larga ofrecen mayor flexibilidad de movimiento entre las dos partes ciclometaladas.

Por último, todos los compuestos sintetizados en este trabajo se han caracterizado usando las técnicas habituales: RMN de ^1H y ^{31}P , espectroscopía de IR, análisis elemental y, en el caso en los que sea posible, difracción de rayos X.

En cuanto al análisis de las posibles aplicaciones de estos compuestos, el objetivo último del trabajo consiste en el estudio de la interacción de los compuestos sintetizados con cationes metálicos, en concreto con sales de sodio y de potasio.

2.2.2 Parte teórica

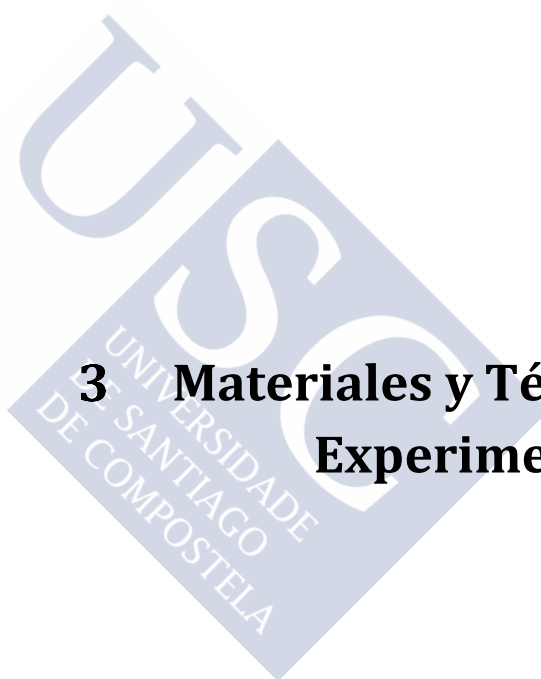
La parte teórica consta de cuatro estudios, donde el primero se basa en datos experimentales obtenidos en el grupo en relación con compuestos semejantes a los sintetizados en este trabajo. Los tres restantes, se corresponden con un estudio sobre un mecanismo de reacción y dos estudios de comparación de energías relativas de diversos compuestos:

- Estudio de la interacción host-guest de compuestos similares a los sintetizados en esta tesis con cationes metálicos y la influencia que pueda presentar la presencia de la ciclometalación en la coordinación a cationes metálicos.

- Estudio de un nuevo mecanismo para la reacción de Suzuki, basado en resultados experimentales.
- Estudio de las diferentes conformaciones presentes en dos compuestos ciclometalados heterodinucleares derivados de tiosemicarbazonas, con respecto al átomo de azufre puente.
- Estudio del equilibrio de conversión de un compuesto diciclometalado hacia una estructura supramolecular con dos unidades A-frame.







3 Materiales y Técnicas Experimentales



3.1 Reactivos y Disolventes

3.1.1 Reactivos Orgánicos

Se utilizaron directamente sin purificación previa

4-metil-3-tiosemicarbazida (Aldrich 97 %)

Semicarbazida hidrocloreto (Aldrich 97 %)

Benzo-15-corona-5-éter (Aldrich 98 %)

4'-acetilbenzo-15-corona-5-éter (TCI 97%)

4'-acetilbenzo-18-corona-6-éter (TCI 97%)

3.1.2 Reactivos Inorgánicos

Fosfinas

Trifenilfosfina (Avocado 99 %)

Bis(difenilfosfina)metano (Aldrich 98 %)

1,4-bis(difenilfosfina)butano (Aldrich 98 %)

1,3-bis(difenilfosfina)propano (Aldrich 98 %)

1,2-bis(difenilfosfina)etano (Aldrich 98 %)

1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno (Aldrich 98 %)

1,1'-bis(difenilfosfina)etileno (Aldrich 98 %)

Sales metálicas

Tetracloropaladato potásico (Aldrich 98 %)

Tetracloroplatinato potásico (Pressure)

[Pt(DMSO)₂Cl₂]: Sintetizado según métodos bibliográficos^[178]

Cloruro de paladio (ABCR 97 %)

Cloruro de litio (Aldrich 99 %)

Perclorato de plata (Aldrich 97 %)

Sales inorgánicas

Hexafluorofosfato amónico (Aldrich 99,5 %)

Acetato sódico anhidro (Panreac 99 %)

Sulfato sódico anhidro (Panreac)

3.1.3 Disolventes

Disolventes comunes

En los casos en los que se trató o purificó previamente el disolvente se indica en la parte experimental, de lo contrario, los disolventes fueron empleados sin tratamiento previo.

Acetona (Panreac 99,5 %)

Ácido clorhídrico (T3 Química, S.C.C.L. 35 %)

Cloroformo (Scharlau)

Diclorometano (Scharlau)

Etanol absoluto (Scharlau 99,5 %)

Éter dietílico (technical grade)

n-hexano (SDS)

Metanol (Panreac)

Disolventes deuterados

Cloroformo deuterado (SDS, Aldrich 99,8 %)

Acetona deuterada (Aldrich 99,8 %)

3.2 Análisis elemental

Las medidas de análisis elemental se han realizado en el Analizador Elemental FISIONS modelo EA 1108 y el Analizador Elemental THERMO FINNIGAN modelo FLASH 1112, que forman parte de la RIAIDT de la USC.

El análisis elemental es una técnica que permite determinar el porcentaje en masa de ciertos elementos presentes en una muestra determinada. En el presente trabajo se ha utilizado para determinar los porcentajes de C, N, H, S y O de los compuestos sintetizados y poder determinar su pureza. Los datos se presentan con un error absoluto de 0,4 %.

3.3 Determinación estructural

A la hora de determinar la estructura de los diferentes compuestos se pueden usar diversos métodos. Los aplicables al tipo de productos sintetizados en este trabajo son espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopía de infrarrojo (IR) y difracción de rayos X, cuando corresponda.

3.3.1 Estudio de los espectros de RMN

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) es una de las técnicas más extendidas para la determinación estructural en síntesis. Además, no es una técnica destructiva por lo que permite la recuperación de la muestra después de la medida.

Los espectros de RMN de ^1H y ^{31}P fueron realizados en acetona- d_6 y cloroformo- d_1 en los espectrómetros Varian Inova 400 (400 MHz), Bruker DRX (500 MHz) y Bruker DMX (250 MHz) pertenecientes a la RIAIDT de la USC. Posteriormente fueron interpretados con los programas Mestre-C y MestreNova.^[179]

3.3.1.1 *Estudio de RMN de ^1H*

De entre todos los núcleos activos en RMN el ^1H es el más estudiado por su abundancia natural ($\sim 100\%$) y por ser el más sensible a dicha técnica. Esto se traduce en la posibilidad de registrar espectros de RMN de ^1H con buena resolución y alto ratio señal/ruido con cantidades relativamente pequeñas de muestra (del orden de los mg). Mediante la interpretación de los espectros se puede comprobar la formación de los nuevos compuestos estudiando las variaciones (de multiplicidad y/o desplazamientos) así como el cambio de número de las señales al comparar los espectros del producto de partida con los de los compuestos resultantes.

Las señales de un núcleo en RMN se ven afectadas por el entorno de este. Un ejemplo es la observación de un desplazamiento a campo alto del protón $\text{HiC}=\text{N}$ debido al efecto de desapantallamiento anisotrópico causado por la presencia del doble enlace imínico.^[180] En la Figura 23, se muestra un esquema de un enlace imínico sobre el cual se han representado las zonas de apantallamiento (+) y desapantallamiento (-) del mismo, donde se observa que el protón imínico se encuentra en una de las zonas de apantallamiento.

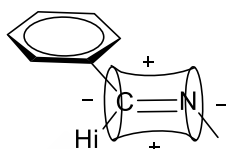
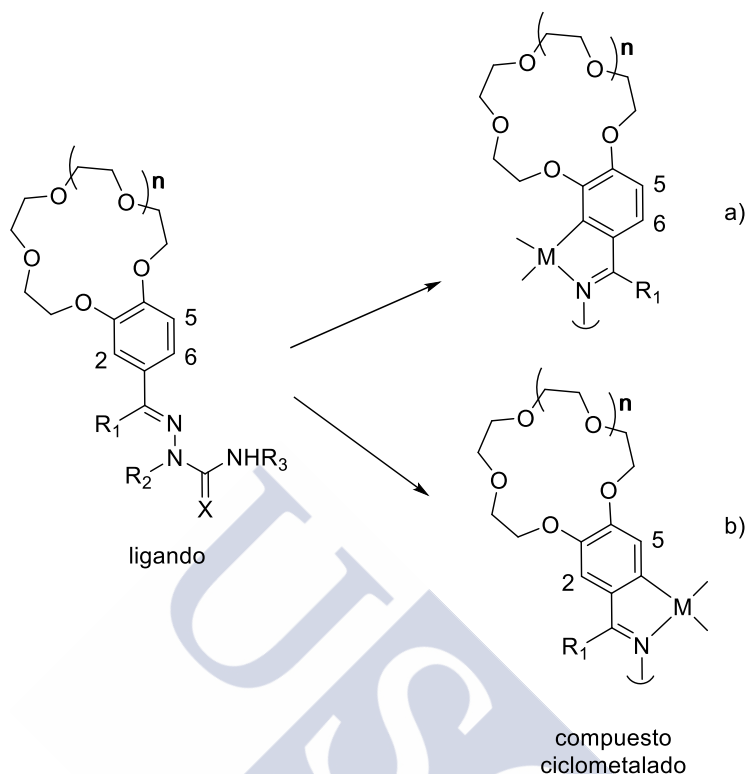


Figura 23: Zonas de apantallamiento (+) y desapantallamiento (-) del enlace imínico.

Por otro lado, a la hora de producirse la ciclometalación y consecuente formación del enlace $\sigma\text{M}-\text{C}$ (Esquema 5), debe desaparecer la señal correspondiente al protón del carbono metalado. Como consecuencia de esto los acoplamiento que inicialmente hubiera se verán ahora modificados con respecto a la situación inicial en el ligando libre. Por ello, el estudio comparativo del número y posición de las señales de los protones del anillo fenílico en los espectros del ligando orgánico libre y de los complejos permitirá concluir si se ha producido la metalación y en qué posición.

En el presente trabajo se utilizaron ligandos del tipo del recogido en el Esquema 5 con las posiciones 3 y 4 del anillo fenílico ocupadas por un éter corona. En este caso deberían aparecer en el espectro de RMN de ^1H un doblete correspondiente al protón H2, otro doblete correspondiente al protón H5 y un doblete de dobletes correspondiente al protón H6.

Cuando se produce la reacción de ciclometalación, las posiciones disponibles son la 2 (a) y la 6 (b) del anillo fenílico. De producirse en la posición 6, dicha situación se verá reflejada en el espectro de RMN por la ausencia de la señal correspondiente al protón H6 y la desaparición de la multiplicidad en las señales de los protones H2 y H5. Mientras que, si se produce en la posición 2, deberá desaparecer la señal debida al protón en dicha posición y presentar dos señales doblete correspondientes a los protones H5 y H6.



Esquema 5: Posibles formas de ciclometalación de los ligandos sintetizados en este trabajo.

Como se verá posteriormente, en todos los compuestos incluidos en este trabajo aparecen dos singletes en la región de los protones fenílicos una vez llevada a cabo la reacción. Lo que confirma que se ha producido la metalación, en la posición 6 del anillo fenílico. Además, en las señales de ambos protones se observa un cierto desplazamiento a campo más alto causado por la cesión de carga del anillo aromático al enlace $\sigma\text{M}-\text{C}$.

Otro hecho interesante, que se observa en los espectros de las tiosemicarbazonas, es que se coordinan en forma tiol. Este hecho se ve reflejado en la desaparición de la señal correspondiente al protón hidrazínico. Por último, de manera similar a lo que ocurre con las señales correspondientes a los protones H2 y H5, también se aprecia un desplazamiento a campo alto de la señal NHMe.

Al estudiar la reactividad de los compuestos ciclometalados frente a ligandos fosfina, en los espectros se observa un desplazamiento de ciertas señales a

campo más alto debido al apantallamiento que provocan los anillos fenílicos de la fosfina (Figura 24). También se observa la aparición de nuevas señales en la zona aromática debidas a los protones de dichos anillos fenílicos.

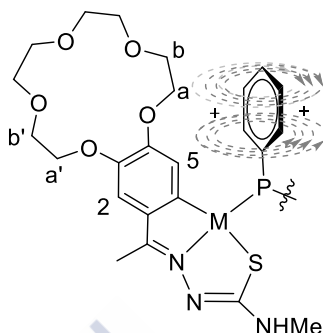


Figura 24: Zonas de apantallamiento (+) y desapantallamiento (-) creado por los anillos fenilo de la fosfina.

En general, se observa el apantallamiento del protón H5, pero en algunos casos si la resolución es buena, se puede observar también el acoplamiento de este con el átomo de fósforo coordinado al metal.

Por último, en el caso de que en la molécula el metal sea platino, al poseer este un isótopo activo en RMN (^{195}Pt , $I = \frac{1}{2}$) con una abundancia relativa del 33 %, en el espectro se verán satélites a ambos lados de la señal correspondiente al protón H5, como consecuencia del acoplamiento de este con el núcleo de ^{195}Pt .

3.3.1.2 Estudio de RMN de ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$

Los compuestos con ligandos difosfina son susceptibles de ser estudiados por RMN de ^{31}P . Las difosfinas presentan tres formas de coordinación principales (Figura 25).

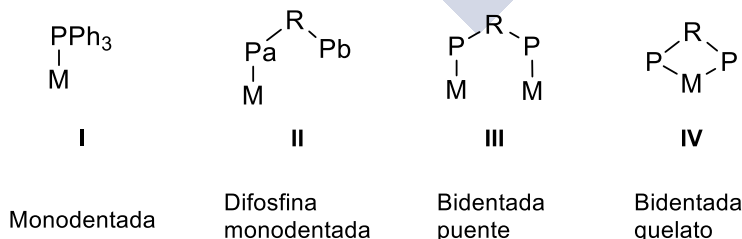


Figura 25: Formas de coordinación de los ligandos difosfina.

En este trabajo, y dado que los ligandos tiosemicarbazona y semicarbazona al actuar como tridentados impiden la actuación de las difosfinas como ligandos

quelato, sólo se han observado los dos primeros modos de coordinación. En la Tabla 1 se recogen las señales de ^{31}P de las fosfinas comerciales en CDCl_3 .

Tabla 1: Desplazamiento químico de las señales de las fosfinas usadas en este trabajo en el espectro de RMN de ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 .^[60,163]

Fosfina	δ/ppm
Trifenilfosfina	-6,9
Bis(difenilfosfina)metano (dppm)	-24,2
1,1'-Bis(difenilfosfina)eteno (vdpp)	-5,2
1,2-Bis(difenilfosfina)etano (dppe)	-12,0
1,3-Bis(difenilfosfina)propano(dppp)	-18,8
1,4-Bis(difenilfosfina)butano(dppb)	-15,0
1,1'- Bis(difenilfosfina)ferroceno (dppf)	-18,9

Normalmente la señal de las fosfinas libres aparece a valores negativos y, al coordinarse al metal, se desplaza a campo bajo debido a que parte de la densidad electrónica del fósforo se implica en la formación del enlace. La trifenilfosfina, una vez coordinada, presenta una única señal en el espectro de RMN de ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$. Sin embargo, para las difosfinas, al presentar distintos modos de coordinación, los compuestos obtenidos presentan espectros más complejos. Así, si la difosfina actúa como ligando bidentado puente para formar compuestos simétricos, ambos núcleos de ^{31}P serán equivalentes y en el espectro de RMN de ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ aparecerá una única señal desplazada a campo bajo. Sin embargo, si la difosfina actúa como ligando monodentado o como bidentado puente para formar compuestos asimétricos, los núcleos de ^{31}P no serán equivalentes y, en ambos casos, en el espectro de RMN de ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ aparecerán dos dobletes. En el caso de las difosfinas actuando como monodentadas uno estará a campo bajo (el correspondiente al átomo de fósforo coordinado al metal) y la señal correspondiente al fósforo libre aparecerá a campo alto. Mientras que para las difosfinas puente “no simétricas”, ambos dobletes aparecerán a campo bajo dado que ambos fósforos están coordinados (aunque en este trabajo no fue posible obtener compuestos de este tipo).

En el caso de que el metal sea platino, en el espectro se observarán señales satélites a ambos lados de la señal correspondiente al fósforo, al acoplarse con el núcleo de ^{195}Pt .

Existe un tipo de impureza de fórmula $[MCl_2(\text{difosfina})]$ que aparece cuando se hace reaccionar los compuestos ciclometalados con difosfinas. Los compuestos ciclometalados derivados de éter corona impurificados con los compuestos de coordinación anteriores son muy difíciles de purificar, ya que, por un lado, al ser muy polares no se pueden cromatografiar al quedar retenidos en el gel de sílice; y, por otro lado, ambos compuestos presentan una solubilidad similar, por lo que no se pueden separar por recristalización. En la Tabla 2 se recogen los desplazamientos químicos para algunas impurezas de este tipo que se han detectado en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ tanto en cloroformo- d_1 como en acetona- d_6 .

Tabla 2: Señales de impurezas comunes en los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$.

Compuesto	δ / ppm	Disolvente
[PtCl₂(dppm)]	-61,44	Acetona- d_6
[PdCl₂(dppm)]	-53,99	CDCl ₃
[PdCl₂(dppm)]	-45,51	Acetona- d_6

3.3.2 Estudio de los espectros de IR

Los espectros de absorción de infrarrojo se registraron en un espectrofotómetro JASCO FT/IR-4600 equipado con un ATR, modelo ATR-PRO ONE (GI-1581) y en un espectrofotómetro VARIAN FT-IR 670 (propiedad de la RIAIDIT).

La espectroscopía IR es una técnica de determinación estructural que estudia la interacción de los compuestos con la radiación infrarroja. Esta interacción está relacionada con el tipo y fortaleza del enlace. Así la posición de las bandas depende de la masa de los átomos enlazados, del tipo de enlace y la fortaleza de este último. Por lo tanto, al comparar el desplazamiento de las bandas entre el producto de partida y el final se obtiene la información sobre los cambios estructurales sucedidos.^[181]

A continuación, se describen las bandas de IR estudiadas en este trabajo.

3.3.2.1 Estudio IR de la banda de tensión $\nu(\text{N-H})$

Los compuestos sintetizados en este trabajo pertenecen a la familia de las tiosemicarbazonas y semicarbazonas, por ello presentan dos modos de vibración $\nu(\text{N-H})$: una correspondiente al grupo NH (hidrazínico) y otro al grupo NHR (amídico) (Figura 26).

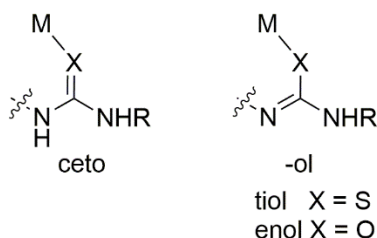


Figura 26: Formas de coordinación de los ligandos tiosemicarbazona y semicarbazona.

En el presente trabajo las reacciones de ciclometalación conducen a la formación de compuestos tetranucleares neutros y compuestos mononucleares iónicos. En el primer caso, el ligando tiosemicarbazona reacciona en forma tiol, por desprotonación del protón hidrazínico. Esta situación se puede observar por la desaparición de la banda correspondiente al grupo NH hidrazínico, en el espectro de IR de los compuestos ciclometalados, cuyos modos de tensión aparecen entre 3400 y 3000 cm^{-1} . No obstante, la señal correspondiente a la banda $\nu(\text{N-H})$ es ancha y por ello no siempre se puede apreciar la desaparición del protón hidrazínico, al mantenerse la banda correspondiente del grupo amídico. En el segundo caso para los compuestos mononucleares iónicos, el enlace N-H se mantiene por lo que lo único que se observa es una ligera variación en su posición en el espectro con respecto al ligando de partida.

El grupo NH_2 presenta, además de las bandas de tensión $\nu(\text{N-H})$, una banda de deformación $\delta(\text{NH}_2)$ que aparece en el intervalo *ca.* $1570 - 1650\text{ cm}^{-1}$. Al igual que las bandas de tensión $\nu(\text{N-H})$, esta se mantiene en los complejos ciclometalados, aunque desplazada ligeramente a números de onda superiores como consecuencia de la metalación.^[181]

3.3.2.2 Estudio IR de la banda $\nu(\text{C=N})$

El estudio de la banda debida a la vibración de tensión $\nu(\text{C=N})$, si bien es complejo por aparecer en la misma región del espectro que otras bandas debidas principalmente a vibraciones $\nu(\text{C=C})$ (presentes en anillos aromáticos) y, generalmente, de baja intensidad, es fundamental para confirmar el modo en la que el ligando se ha coordinado al metal. Esta puede ser de dos maneras como se puede ver en la Figura 27.

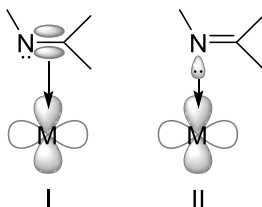


Figura 27: Modos de coordinación del grupo C=N.

Si la coordinación se produce como en la situación I el orbital π enlazante del grupo azometina, situado entre los átomos de carbono y de nitrógeno, al coordinarse al metal engloba también a este. Ello hace que la densidad electrónica, situada en un principio entre el carbono y el nitrógeno, se disperse entre tres centros disminuyendo el orden de enlace inicial. Debido a esto, la constante de fuerza del enlace se hace menor y, como consecuencia, la frecuencia de vibración es más baja. En el espectro de IR esta situación se verá representada por un desplazamiento de la banda $\nu(\text{C}=\text{N})$ hacia números de onda inferiores. Este efecto puede ser incrementado si existe retrodonación de carga por parte del metal al orbital π antienlazante del grupo C=N, con lo que el orden de enlace se hace aún menor y, en consecuencia, también el valor de señal correspondiente a la vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$, que disminuye *ca.* 150 cm^{-1} .^[182]

En la situación II, el par electrónico a través del cual se produce la coordinación al metal está alojado en un orbital no enlazante sobre el nitrógeno y su utilización para formar enlace no modifica, en principio, la constante de fuerza del enlace C=N. Pero, al igual que en el caso I, se puede producir retrodonación de carga del metal al orbital π antienlazante del grupo C=N, lo que dará lugar a una disminución de la constante de fuerza, del orden de enlace y, por consiguiente, de la frecuencia de vibración *ca.* $15 - 35\text{ cm}^{-1}$.^[182]

El efecto es cualitativamente similar en las dos situaciones, ya que las dos llevan a una disminución de la frecuencia de vibración. Sin embargo, la diferencia en el valor del desplazamiento hacia números de onda más bajos entre los dos casos es suficientemente notoria como para poder dilucidar si se produce la situación I o la situación II.

3.3.2.3 *Estudio IR de la banda $\nu(\text{C}=\text{S})$:*

A la hora de coordinarse por el átomo de azufre, las tiosemicarbazonas lo pueden hacer de dos modos (Figura 26). Sin embargo, las posibles variaciones entre el ligando libre y el coordinado al metal no se pueden distinguir al ser el

C=S un grupo poco polar, por lo que la banda a la que da lugar es relativamente débil apareciendo a números de onda bajos, en una zona en la cual, además, es susceptible a posibles solapamientos con otras bandas; todo esto hace difícil su identificación. Los datos bibliográficos indican que la banda correspondiente al enlace C=S (modo de vibración puro) aparece a números de onda en torno a $805\text{--}860\text{ cm}^{-1}$ ^[183] y que esta banda desaparece al coordinarse al metal en forma tiol.

También en la bibliografía existen datos cristalográficos que confirman que la forma de coordinación de compuestos semejantes a los sintetizados en este trabajo es en forma tiol^[37,79,156] y que se puede forzar la coordinación en forma *ceto* usando un precursor sin protón hidrazínico.^[184]

3.3.2.4 Estudio IR de la banda $\nu(\text{C}=\text{O})$

Se han realizado estudios de la banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ de los compuestos tipo hidrazona como lo son las semicarbazonas.^[185–188] Se ha determinado que dicha banda aparece en un intervalo $1750\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$ y que la diferencia entre el ligando libre y unido al metal indica la forma de coordinación de entre las tres posibles (Figura 28). Se sabe que un desplazamiento a números de onda inferiores entre $25\text{ y }80\text{ cm}^{-1}$ se corresponde con una coordinación de tipo I^[189] la que, al revés que en el caso de las tiosemicarbazonas, se corresponde con la forma *ceto*.

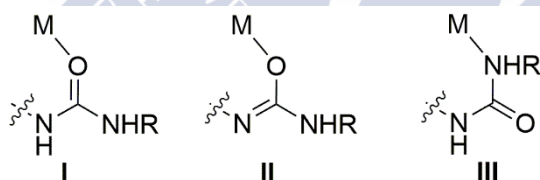


Figura 28: Modos de coordinación de los ligandos semicarbazona.

3.3.2.5 Estudio IR de las bandas de tensión $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$

Los halógenos pueden actuar como ligandos terminales o puente y la posición de la banda de tensión $\nu(\text{Pd}-\text{X})$ en el espectro de IR depende tanto del modo de coordinación como del átomo que se encuentre en *trans* al mismo.^[190,191]

Para los compuestos donde los ligandos cloro actúan como puente los valores de las bandas de tensión $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$ aparecen en el intervalo $270\text{--}200\text{ cm}^{-1}$, cuando se encuentran situados en *trans* a átomos con elevada influencia *trans* como el carbono o el azufre, y entre $370\text{ y }300\text{ cm}^{-1}$ cuando la influencia *trans* sobre el enlace es débil. En el caso de que este actúe como ligando terminal las

bandas varían dentro de los intervalos $310 - 270\text{cm}^{-1}$ y $300 - 360\text{ cm}^{-1}$, respectivamente.^[187,192,193]

3.3.3 Difracción de rayos X

Para algunos de los compuestos sintetizados en este trabajo se han obtenido cristales válidos para su estudio por difracción de rayos X. Los datos de difracción de rayos X fueron recogidos en un difractómetro automático ENRAF-NONIUS modelo MACH3, en un BRUKER SMART 1000 CCD, en Bruker KAPPA-APEX II y en un NONIUS FR591-KAPPACCD2000 propiedad de la RIAIDT de la USC. Para el control de los difractómetros se emplearon los programas CAD4-Express Software (Nonius,1994), BRUKER SMART^[194] y Nonius Collect-HKL2000. Los efectos Lorentz y polarización fueron corregidos en la totalidad de las reflexiones medidas.^[195] Se efectuó, además, una corrección de absorción empleando un método semiempírico (SADABS)^[196] basado en la medida repetida de reflexiones equivalentes por simetría. Las estructuras se resolvieron por métodos directos y se refinaron por métodos de mínimos cuadrados de matriz completa de F^2 . Los átomos de hidrógeno se incorporaron en los modelos en posiciones calculadas geométricamente y se refinaron vinculados al átomo al que estaban unidos. Se continuó el refinamiento hasta alcanzar la convergencia de todos los parámetros refinados teniendo en cuenta el carácter anisotrópico de todos los átomos no hidrogenoides, con excepciones en el caso de algunos compuestos con desorden.

Los cálculos se realizaron utilizando el paquete de programas SHELXL-97^[197] y SIR-92,^[198] incluidos en el paquete del software winGX,^[199] para las representaciones se emplearon los programas Ortep3v2,^[200] y Mercury 3.6. Los factores atómicos de dispersión se tomaron de las “*International Tables for X-Ray Crystallography*”.^[201]

La técnica de difracción de rayos X permite obtener la estructura del compuesto en estado sólido, si bien nunca se llega a una resolución de la estructura al 100 %, es como obtener una fotografía de la molécula ya que proporciona un mapa de densidades electrónicas que se pueden asignar a diferentes átomos. Esta técnica permitió enmendar algunos errores a lo largo de la historia como por ejemplo la asignación del enlace intramolecular del primer compuesto ciclometalado propuesto por Dubeck en 1963.^[5,6]

En lo concerniente a los compuestos sintetizados en el presente trabajo, resultó fundamental para estudiar su interacción con metales alcalinos como potasio

(compuestos **1PddppmS** y **1PtddppmS**). Así, la difracción de rayos X presenta la única prueba concluyente de la entrada de un catión dentro de la cavidad del éter corona. Si bien en la bibliografía se han indicado otras técnicas,^[116,202] aunque en este caso no fueron aplicables dada la incertidumbre generada.

La difracción de rayos X ofrece además de la posibilidad de medir distancias y ángulos de enlace, estudiar los entornos de coordinación y las interacciones estructurales.

3.3.3.1 *Distancias de enlace*

El estudio de las distancias de enlace permite analizar la naturaleza y el carácter del mismo, para ello se utilizan las tablas de radios covalentes recogidas en la bibliografía^[203] (Tabla 3); la distancia interatómica se interpreta como la suma de los radios covalentes.^[204]

Tabla 3: Radios covalentes de los átomos presentes en las estructuras de los compuestos del presente trabajo.

Elemento	Radio covalente / pm	Elemento	Radio covalente / pm
H	37	S	102
C	77	Cl	99
N	75	Pd	131
O	73	Pt	128
P	110	K	196

3.3.3.2 *Interacciones débiles*

Existe un conjunto de interacciones más débiles que un enlace convencional (enlace de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals, interacciones de apilamiento $\pi-\pi$, etc.) que ayudan a la estabilización adicional, tanto de materiales como de moléculas. Estas son el motivo de la elección de ciertas conformaciones y el estado de ciertos compuestos como el agua. En el presente trabajo se analizan el enlace de hidrógeno y las interacciones $\pi-\pi$ *stacking*, puesto que son las que aparecen en los compuestos sintetizados.

3.3.3.3 *Enlace de hidrógeno*

De entre todas las interacciones débiles, el enlace de hidrógeno es la más importante. Consiste en la atracción que sufre un átomo de hidrógeno perteneciente a una molécula (D) hacia otro átomo (A), tanto dentro como fuera de la molécula, que es más electronegativo. Un caso claro de este tipo de

interacción está presente en el agua o en la unión de la doble hélice del ADN, cuyas supraestructuras están basadas en dichos enlaces de hidrógeno.

Según las distancias y los ángulos que forman, en estas interacciones se pueden distinguir tres tipos de enlaces de hidrógeno: fuertes, moderados y débiles. Esta clasificación depende de varios factores como son el ángulo entre los tres átomos implicados ($D-H \cdots A$) y la diferencia entre las distancias $D-H$ y $A \cdots H$.

Para el estudio de este tipo de interacciones en los compuestos sintetizados se ha recurrido al programa Platon, incluido en el paquete WinGX, en la cual se considera la existencia de un enlace de hidrógeno cuando $\{d(D \cdots A) < R(D) + R(A) + 0,50; d(H \cdots A) < R(H) + R(A) - 0,12; d-H \cdots A > 100^\circ\}$. Siendo $R(D)$ y $R(A)$ los radios atómicos de D y de A respectivamente.

3.3.3.4 Interacciones π - π de apilamiento molecular

Se considera que las interacciones π - π de apilamiento molecular son fuerzas electrostáticas intermoleculares que explican la formación de algunas estructuras moleculares en compuestos tan importantes como los ácidos nucleicos. Estas fuerzas se originan porque en los sistemas aromáticos existe un “armazón σ ” y una “nube π ” cuya atracción electrostática σ - π favorece este tipo de interacciones. Pueden ser de dos maneras de tipo T o interacciones “cara a cara” (Figura 29).

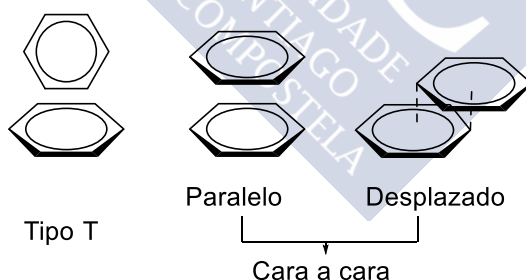


Figura 29: Ilustración esquemática de los tipos de interacción π - π .

Las interacciones cara a cara pueden producir entre los dos anillos superpuestos lo que comúnmente se conoce como tipo “*sándwich*”, o bien entre dos anillos paralelos desplazados entre sí o “*slipped*”.^[205] Este desplazamiento relativo de un anillo sobre otro puede medirse con los ángulos β , γ , y la distancia entre planos (Figura 30). En función de los valores de estos parámetros puede considerarse que existen interacciones π - π de mayor o menor fortaleza.^[206] Para

mayor sencillez en la presente memoria se considera que la interacción π - π existe cuando la distancia entre centroides ($d_{C_{g(J)}-C_{g(I)}}$) es menor de $3,9 \text{ \AA}$ y los ángulos β y γ son inferiores a 40° .

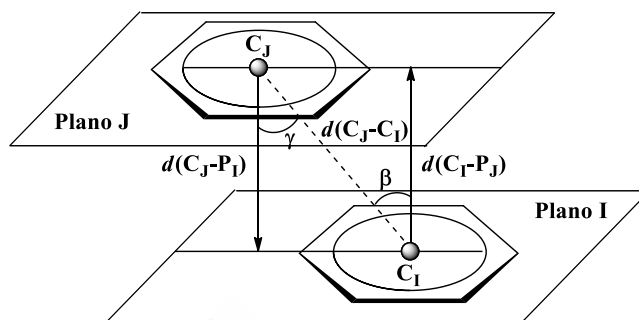
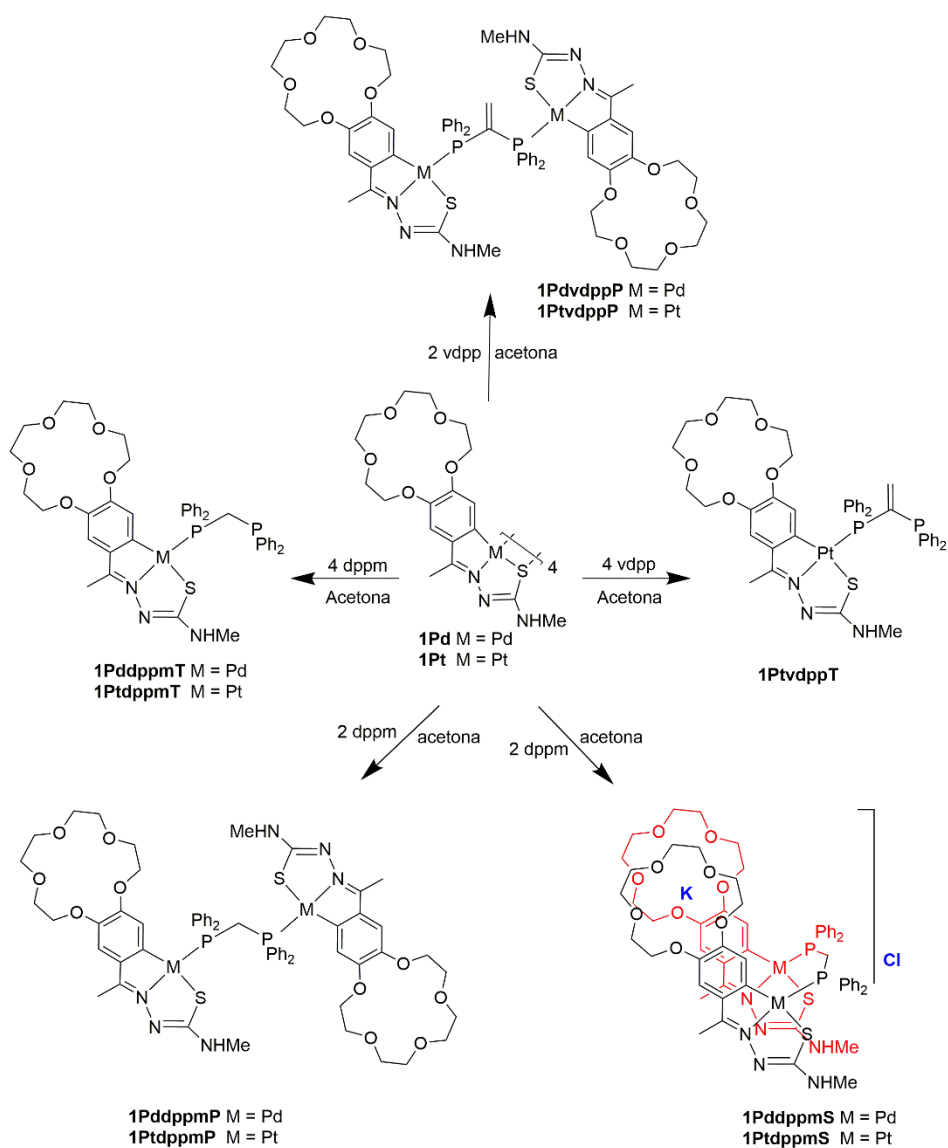
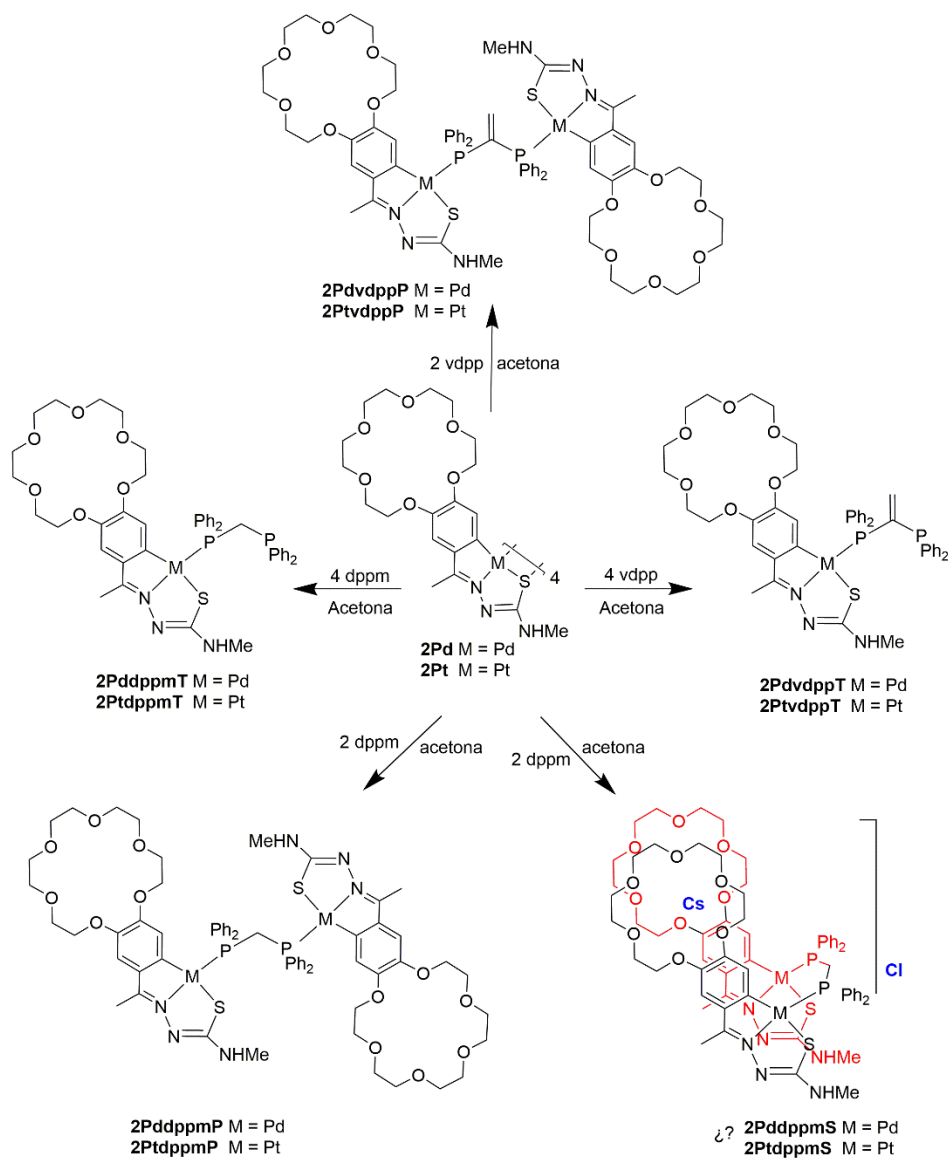


Figura 30: Parámetros de interacción π - π .

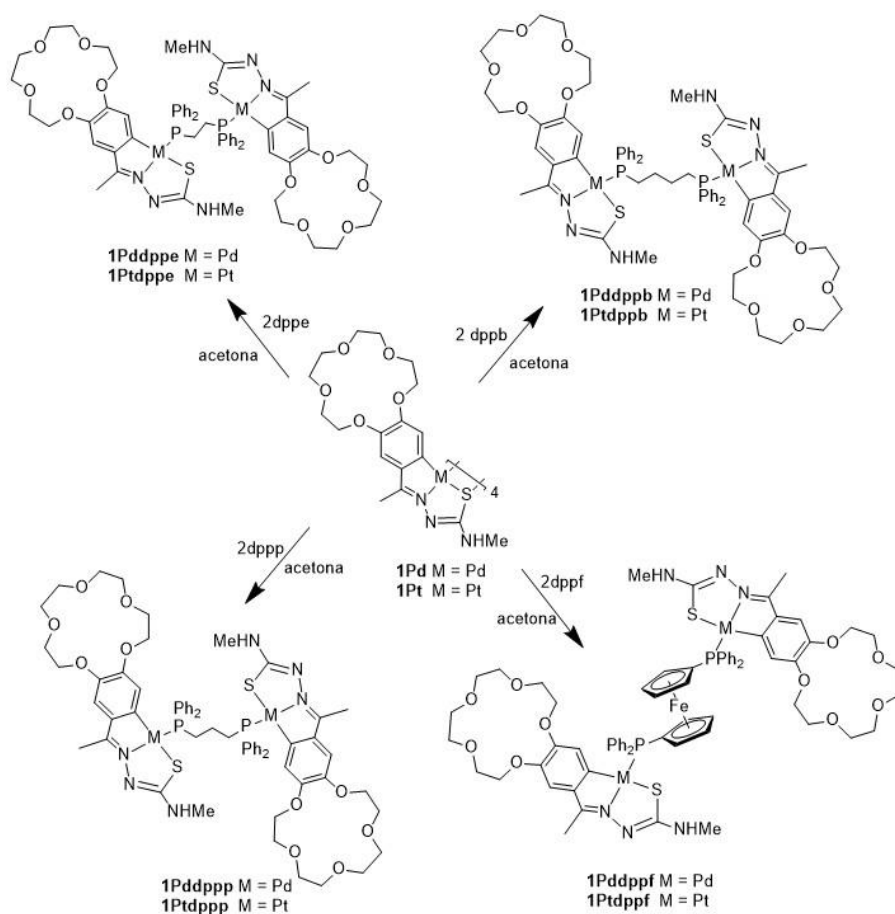
3.4 Esquemas de reacción



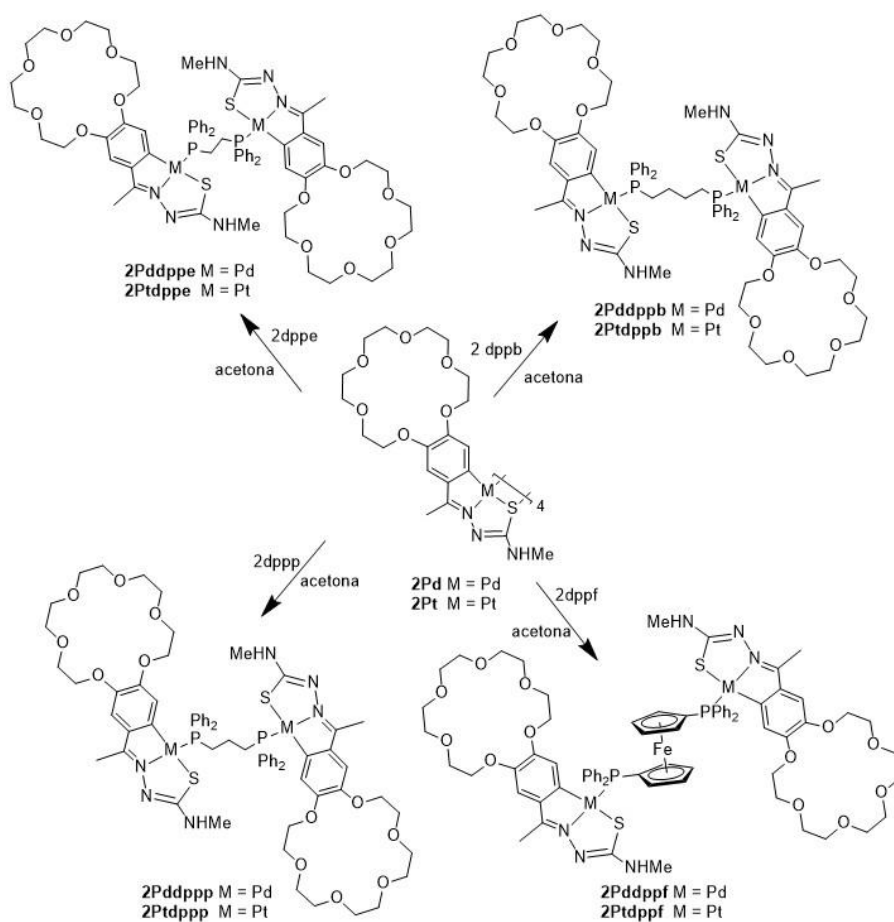
Esquema 6: Reacciones de los derivados del ligando **1** con difosfinas de cadena corta.



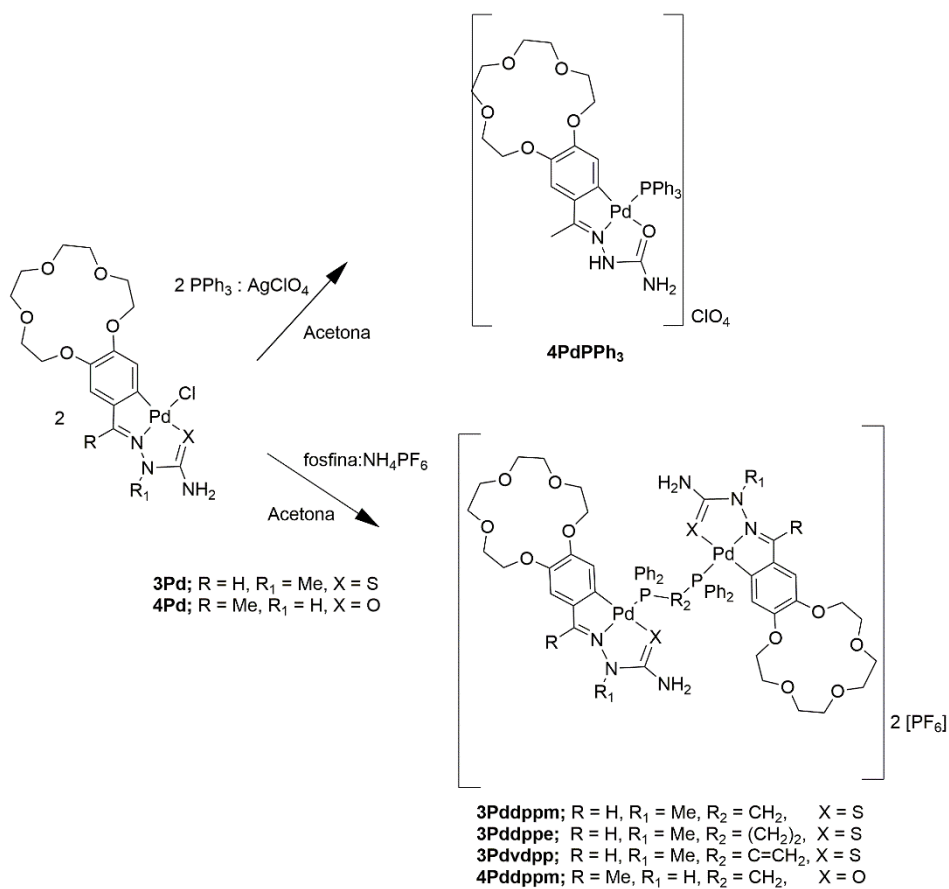
Esquema 7: Reacciones de los derivados del ligando **2** con difosfinas de cadena corta.



Esquema 8: Reacciones de los derivados del ligando **1** con difosfinas de cadena larga.



Esquema 9: Reacciones de los derivados del ligando **2** con difosfinas de cadena larga.



Esquema 10: Reacciones de los derivados de los ligandos **3** y **4**.

3.4.1 Nomenclatura

Se ha optado por una nomenclatura en la parte experimental que indique la composición del compuesto, como se explica a continuación. En primer lugar, se sintetizaron una serie de ligandos pertenecientes a la familia de las tiosemicarbazonas (**1-3**) y semicarbazonas (**4**). Estos se han hecho reaccionar con sales metálicas para dar lugar al producto ciclometalado (**nM**, donde *n* es el número de ligando y *M* es el metal usado para la ciclometalación). Por último, se ha estudiado la reactividad de los compuestos ciclometalados frente a diferentes difosfinas (**nMf**, donde *nM* es el nombre del compuesto ciclometalado de partida y *f* es la abreviatura de la difosfina con la cual se ha hecho reaccionar).

3.4.2 Reactividad

Los ligandos **1** y **2** son ligandos tiosemicarbazona que poseen un protón hidrazínico. A la hora de reaccionar con sales metálicas tanto de paladio como de platino, el ligando se une al metal en la forma tiol dando lugar a compuestos tetranucleares.^[60,163]

Por el contrario, los ligandos **3** y **4** no presentan el mismo tipo de coordinación al reaccionar con sales metálicas. El ligando **3** es una tiosemicarbazona, pero el protón hidrazínico está sustituido por un grupo metilo. Esta situación evita la forma de coordinación como tiol y fuerza la coordinación tipo ceto.^[184] El ligando **4**, en cambio, sí que tiene protón hidrazínico, pero pertenece a la familia de las semicarbazonas; por lo tanto su coordinación será prioritariamente en la forma ceto.^[157] Es por este motivo que ambos ligandos darán lugar a especies mononucleares al producirse la ciclometalación. En ambos casos se completará la esfera de coordinación de paladio con un átomo de cloro.

A la hora de estudiar la reactividad con difosfinas, estas se han clasificado en dos grupos: *difosfinas de cadena corta* y *difosfinas de cadena larga*. Se distinguen entre ellas porque se caracterizan por: a) tener un espaciado lo suficientemente corto entre los dos átomos de fósforo para, generalmente de un átomo de carbono y b) tener la suficiente flexibilidad como para permitir la coordinación de un único átomo de fósforo, lo que da lugar a la formación compuestos estables donde actúa como ligando monodentado terminal.^[207] Así pues, como *difosfinas de cadena corta* se han estudiado: vdpp y dppm; y como difosfinas de cadena larga: dppe, dppp, dppb y dppf.



4 Discusión de Resultados



4.1 Reactividad de los compuestos ciclometalados derivados de los ligandos **1** y **2** con difosfinas de cadena corta

Las fosfinas actúan como ligandos rompiendo los enlaces Pd-S_{quelato} que forman el núcleo de los compuestos ciclometalados tetranucleares derivados de tiosemicarbazonas (**1Pd**, **1Pt**, **2Pd** y **2Pt**). En el caso de las difosfinas de cadena corta una de sus características es que, además de actuar como ligandos bidentados, pueden reaccionar como ligandos monodentados, dando lugar a compuestos estables con un átomo de fósforo libre. Esta situación, combinada con la presencia de un par electrónico no enlazante sobre el átomo de azufre de la tiosemicarbazona, da lugar a un metaloligando bidentado [P,S]. Hasta el momento no se ha encontrado que los metaloligandos de este tipo incluidos en este trabajo coordinen a un segundo metal.

Dada la posibilidad de las difosfinas de coordinarse como ligandos mono- o bidentados, las reacciones en las que se busca sintetizar el metaloligando bidentado [P, S] dan lugar, en mayor o menor medida, a una mezcla de reacción que además de presentar el metaloligando contiene el compuesto dinuclear donde la difosfina actúa como ligando bidentado puente entre dos centros metálicos. Debido a la similitud de los compuestos de la mezcla, ha sido imposible en muchos casos su separación, por lo que la asignación de señales ha presentado dificultades. Para solucionar este problema se ha combinado el estudio de RMN de ¹H con el de ³¹P-{¹H} con lo que se ha conseguido asignar las señales correspondientes a cada uno de los compuestos.

4.1.1 Estudio de RMN de ¹H

Como regla general, a la hora de producirse la ciclometalación de un determinado ligando, esta se puede seguir por espectroscopía de RMN de ¹H, como se puede ver en el ejemplo de la Figura 31 en el caso del ligando **1** para dar el compuesto **1Pd**. En el espectro de RMN de ¹H del compuesto **1Pd** se aprecia la desaparición de las señales correspondientes a los protones hidrazínico y de la posición 6 del anillo fenílico. La desaparición de esta última evidencia que se ha producido la metalación en el carbono de esa posición del anillo aromático. También produce una disminución en la multiplicidad de las señales correspondientes al resto de protones del anillo aromático (H2 y H5) que aparecen como singletes; además, se observa un cierto desplazamiento a campo más alto, causado por la cesión de carga que se hace desde el anillo al

metal que disminuye el desapantallamiento aromático sobre H5 y H2. De manera similar, la señal correspondiente a NHMe también se desplaza en el mismo sentido.

En el espectro también se puede ver que las señales de los protones del éter corona (Ha, Ha', Hb, Hb' y Hc) son más anchas debido a que este compuesto es tetranuclear y puede haber interacciones entre los cuatro éteres corona que hay en la molécula.

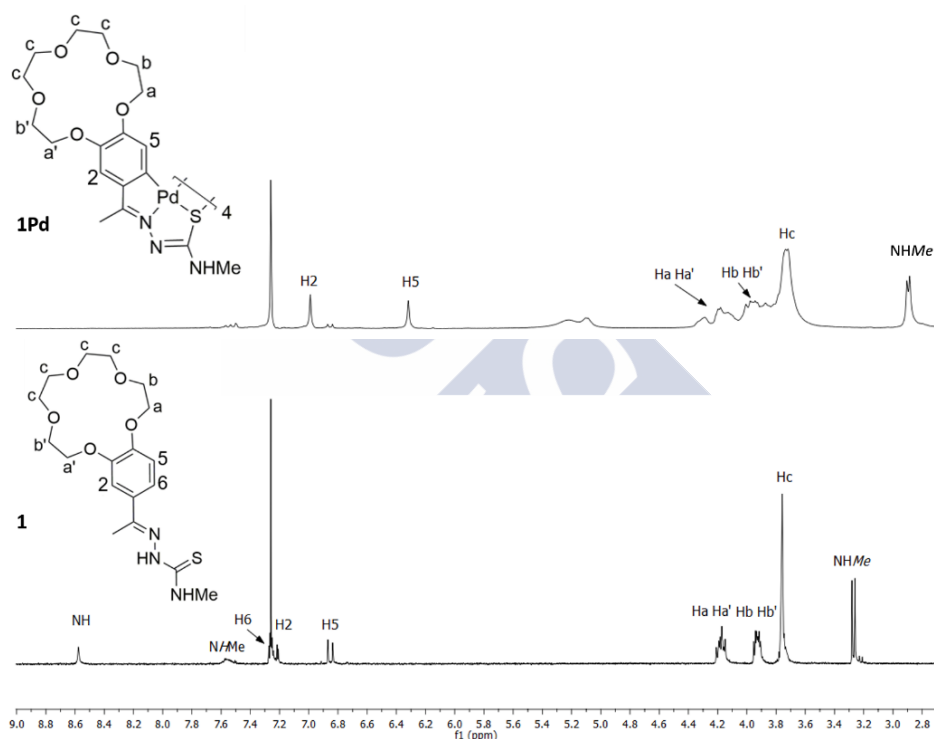


Figura 31: Comparación de los espectros de RMN ^1H para el ligando **1** y el compuesto ciclometalado **1Pd**.

El compuesto ciclometalado se hizo reaccionar con una difosfina de cadena corta, bien con una estequiometría 1:4 entre el compuesto tetranuclear y la difosfina para obtener el correspondiente metaloligando, o bien con una estequiometría 1:2 para obtener el compuesto dinuclear con la difosfina bidentada puente. En ambos casos los espectros de RMN de ^1H son similares al espectro de RMN de ^1H del compuesto de partida con ligeras variaciones (Figura 32). Se observa un desplazamiento a campo alto de ciertas señales lo que indica la presencia de un apantallamiento que no existía en los compuestos

ciclometalados de partida. Esto es debido a la influencia que ejercen los anillos fenílicos de la difosfina sobre los protones que se encuentran cerca.

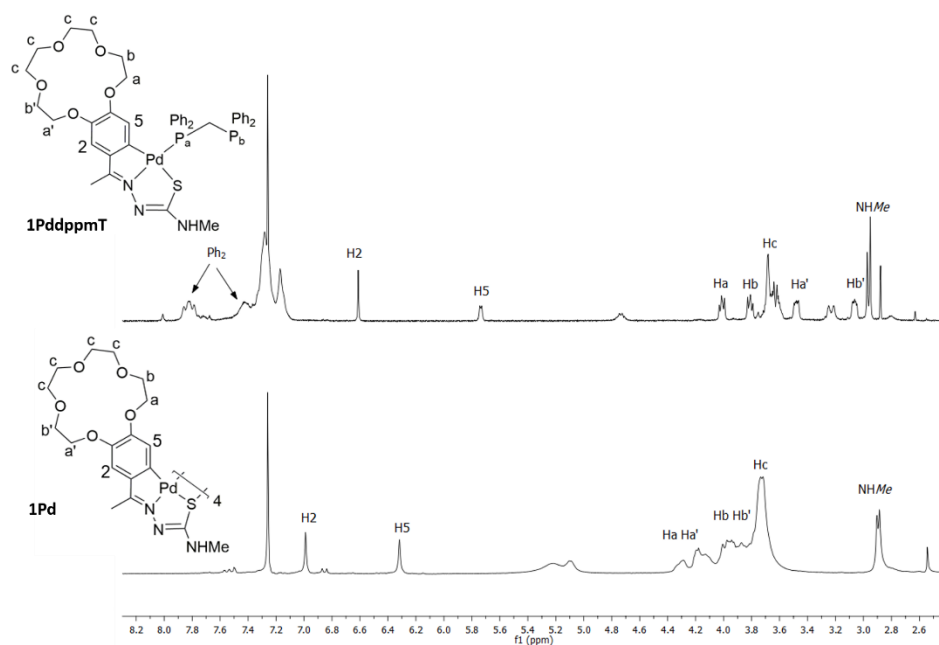


Figura 32: Comparación de espectros de RMN de ^1H de los compuestos **1Pd** y **1PddppmT**.

La influencia más clara de dicho apantallamiento se observa en la nueva posición de las señales de los protones del éter corona en los espectros de RMN de ^1H de los derivados con fosfina. Estos presentan señales características que aparecen en el intervalo de 3,6 – 4,3 ppm como tres multipletes (que se corresponden a los protones HaHa' , HbHb' que no son equivalentes entre sí, y sus señales se solapan, y Hc). En la presencia cercana de un anillo fenílico, los protones Ha y Hb se ven afectados por el apantallamiento que produce dicho anillo haciendo que sus señales se desplacen a campo alto, aunque con distinta magnitud con lo cual las señales de los protones HaHa' y HbHb' ya no aparecen solapadas y se pueden observar los cinco multipletes. Cabe destacar en este caso, que de no producirse la ciclometalación, los anillos fenílicos de la difosfina se encontrarían más alejados en el espacio de los protones del éter corona y no se produciría este desplazamiento a campo alto de las señales correspondientes. También se ha observado en algunos casos el acoplamiento a cuatro enlaces entre el protón (H5) y el núcleo de ^{31}P coordinado al metal ($^4J(\text{H5P})$ ca. 4,8 Hz).

En el caso de que el metal sea platino, el protón en *orto* al carbono metalado (H2) se acopla con el núcleo de ^{195}Pt dando lugar a dos satélites como se puede ver en el espectro de RMN de ^1H del compuesto **2PtdppmT** (Figura 33).

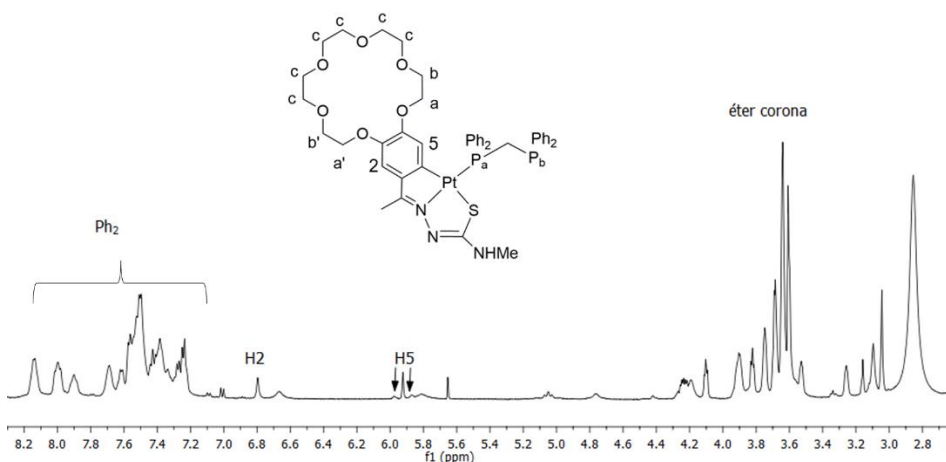


Figura 33: Espectro de RMN de ^1H del compuesto **2PtdppmT**.

En la zona comprendida entre 4,2 y 3,0 ppm (intervalo donde aparecen las señales correspondientes al éter corona) se puede apreciar la presencia de un mayor número de señales que las esperadas, debido a la presencia del compuesto dinuclear **2PtdppmP** que impurifica la muestra.

4.1.2 Estudio de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$

En el caso de los compuestos con difosfina-*P*, en el espectro de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ aparecen dos dobletes (Figuras 34 y 35), uno a campo bajo (correspondiente al fósforo que se coordina al metal P_a) y otro a campo alto en posiciones similares a donde aparece en la fosfina libre (que corresponde al fósforo terminal P_b).

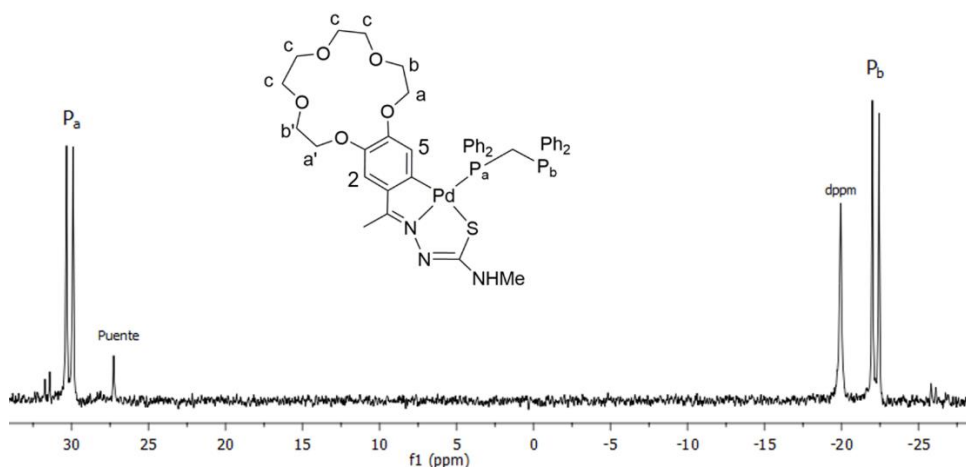


Figura 34: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto **1PddppmT**.

También, en el compuesto **1PddppmT**, se pueden apreciar impurezas correspondientes al compuesto con la difosfina actuando como ligando puente y a la dppm que no ha reaccionado.

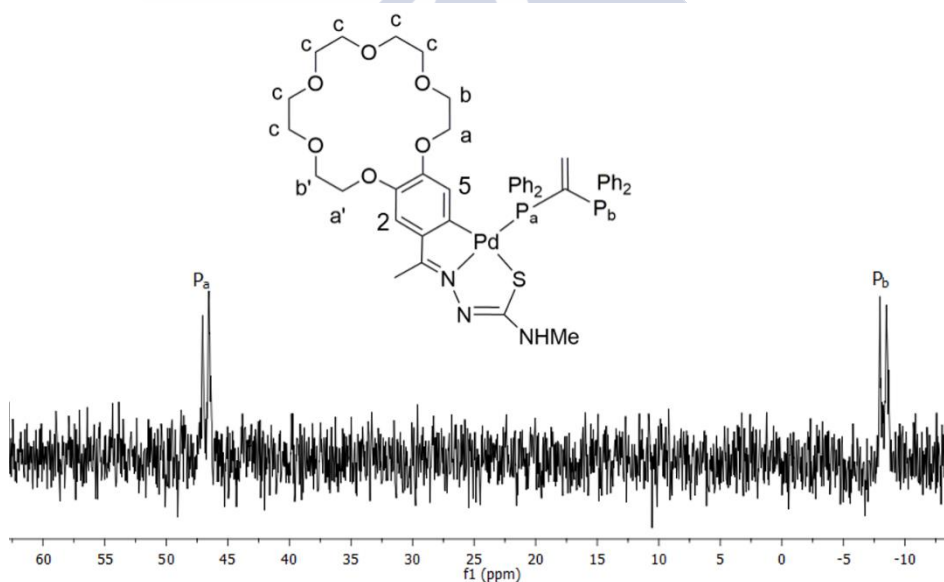


Figura 35: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto **2PdvdppmT**.

Para la situación en la que la difosfina actúa como ligando bidentado puente, el espectro de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ presenta una única señal singlete a campo bajo como

corresponde a dos núcleos equivalentes unidos a átomos metálicos, lo cual indica que este compuesto presenta simetría en disolución (Figura 36).

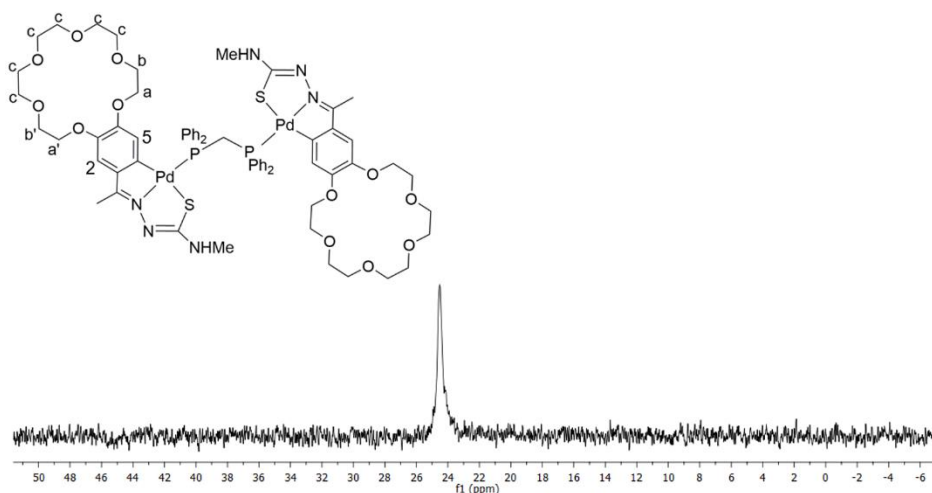


Figura 36: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto 2PdppmP.

De forma similar a lo que se observa en el espectro de RMN de ^1H , cuando el metal es platino, en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ aparecen satélites a ambos lados de la señal correspondiente al fósforo que está coordinado al metal (Figuras 37 y 38).

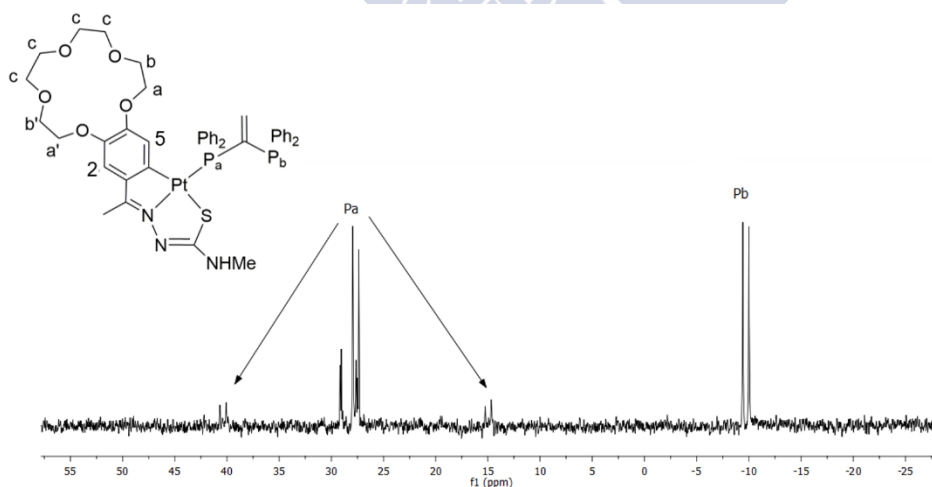


Figura 37: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto 1PtvdppT.

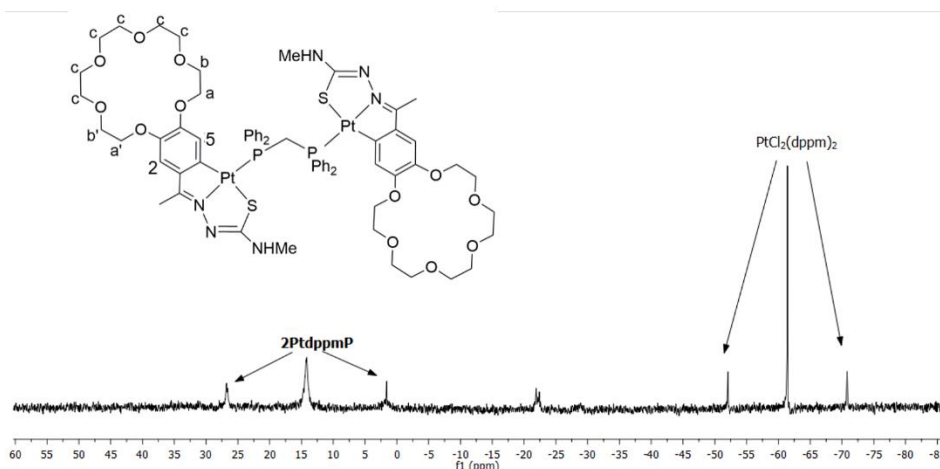


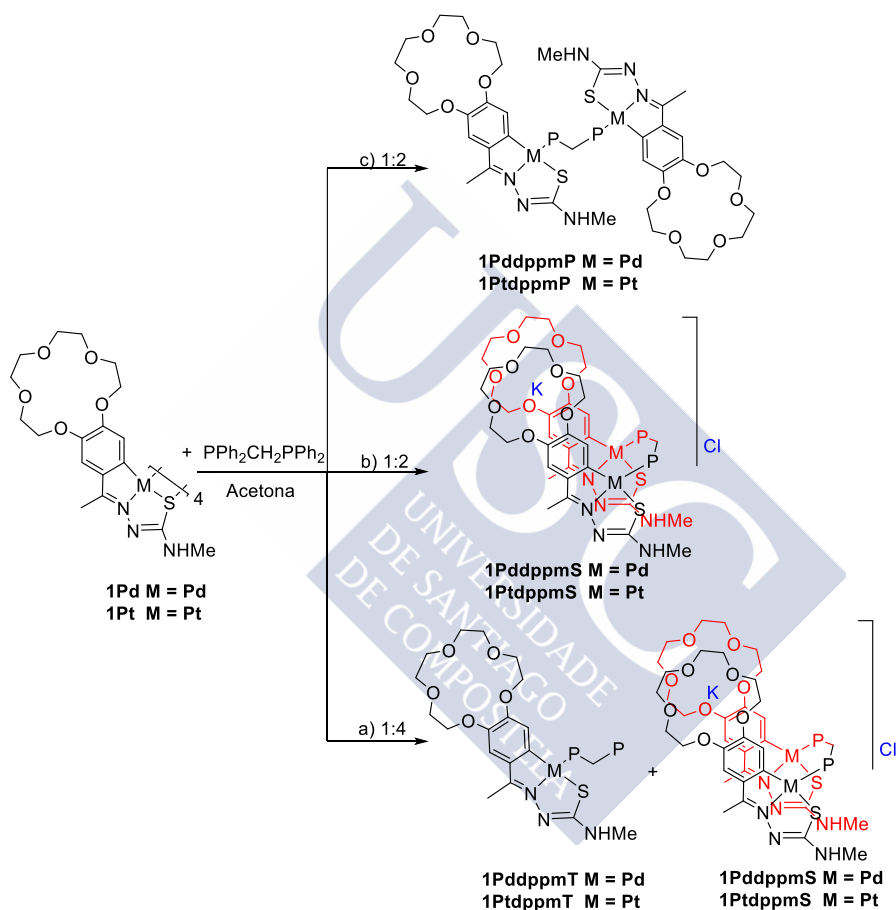
Figura 38: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto **2PtdppmP**.

En el caso del compuesto **2PtdppmP** se puede observar una impureza típica en este tipo de reacciones que se corresponde con el producto resultante de la difosfina quelatando al metal con dos cloros terminales. Además, se ha descubierto que en el caso de los compuestos derivados del ligando **1** que contiene al éter 15-corona-5, la reactividad con dppm da lugar a estructuras tipo sándwich cuando reaccionan en presencia del catión K^+ .

4.1.2.1 Estudio de la coordinación de los éteres corona como estructuras tipo sandwich

Como se ha explicado en la introducción, los éteres corona se caracterizan por ser ligandos neutros aptos para captar cationes metálicos de forma selectiva, especialmente los de los alcalinos y alcalinotérreos, para lo cual el tamaño es un factor primordial. Así, el potencial de los éteres 15-corona-5 para coordinar cationes voluminosos con respecto a su cavidad, como el potasio, está limitado por el tamaño. No obstante, en este trabajo se ha descubierto que, cuando se usan las sales de potasio $\text{K}_2[\text{MCl}_4]$ ($\text{M} = \text{Pd}$ o Pt) con el ligando **1** que posee un éter corona de 5 átomos de oxígeno, la síntesis da lugar a precipitados de color amarillo y marrón marcadamente insolubles. Cuando estos sólidos se trataron con dppm con una estequiometría 1:4 (Esquema 11), para obtener el correspondiente metaloligando, aparecieron cristales correspondientes a una estructura tipo “sándwich” en la zona del éter corona, en la cual el átomo de potasio se encuentra entre dos anillos de éter corona.^[208] La presencia de este compuesto se observó como una pequeña impureza en el espectro de RMN de

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (Figura 39). Tras estos resultados, se volvió a hacer reaccionar el compuesto tetranuclear con dppm pero con una estequiometría 1:2. En este caso se obtuvo el compuesto de estructura tipo “sándwich” puro, como se puede comprobar en la ampliación del espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (Figura 39), donde la señal *ca.* 30 ppm proviene del compuesto tipo “sándwich” **1PddppmS**.



Esquema 11: Reactividad de los compuestos ciclometalados derivados de **1** frente a dppm en diferentes estequiometrías. P = PPh_2 .

- Partiendo de un compuesto tetranuclear (**1M**) sintetizado en presencia del catión potasio y estequiometría 1:4 entre el compuesto de partida y la fosfina.
- Partiendo del mismo compuesto tetranuclear que en (a) pero con estequiometría 1:2.
- Partiendo de un compuesto tetranuclear sintetizado en ausencia del catión potasio.

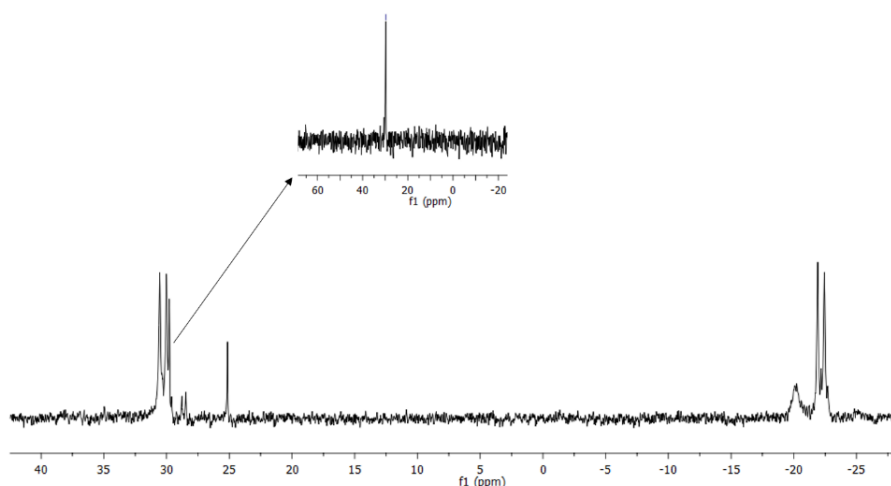


Figura 39: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto **1PdppmT**.

Al modificar el método de síntesis (usando sales como $\text{Li}_2[\text{PdCl}_4]$ o $[\text{Pt}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]$) para la obtención del compuesto ciclometalado **1M** se obtuvieron sólidos solubles en los disolventes orgánicos habituales (diclorometano, cloroformo...). Así, se pudieron obtener, mediante recrystalización, productos más puros, incluso en el caso del compuesto **1Pd**, fue posible utilizar la técnica de RMN en disolución; obteniendo el espectro de RMN de ^1H del mismo que confirma la ciclometalación.

El estudio sobre la procedencia del potasio en los compuestos tipo sándwich **1PdppmS** y **1PtppmS** parece indicar que los compuestos tetranucleares de partida ya tienen una cierta interacción con el catión. La cual provoca que, a la hora de reaccionar con la difosfina adecuada (dppm), dé lugar a los compuestos con la estructura tipo “sándwich”. Este hecho sería concordante con la clara diferencia de solubilidades de los compuestos ciclometalados **1M** a la hora de modificar la sal metálica utilizada para la síntesis.

Cabe señalar, en relación a lo anterior, que en un trabajo previo del grupo de investigación, se obtuvo la estructura cristalina del compuesto **1Pd**^[163] (Figura 40). En esta estructura se puede observar que los éteres corona se disponen de dos maneras diferentes. Dos de ellos se colocan totalmente alejados y los otros dos de manera casi paralela. La disposición de estos últimos indica que el compuesto tetranuclear ofrece la posibilidad de albergar un catión de potasio. De ser así, esta interacción haría menos soluble el compuesto **1Pd@K**, explicando la diferencia de solubilidades que presentan los compuestos

obtenidos en función de si la sal utilizada en el método de síntesis implica la presencia o no de potasio.

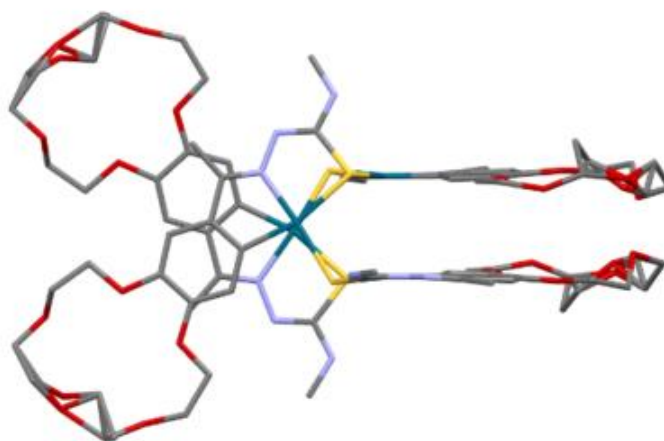


Figura 40: Estructura del compuesto **1Pd**.

Por último, y teniendo en cuenta que el cesio guarda la misma relación con el éter 18-corona-6 que el potasio con el éter 15-corona-5, se ha intentado reproducir la reactividad anterior usando los compuestos derivados del ligando **2**, que poseen la funcionalidad éter 18-corona-6, con sales de cesio. Sin embargo, aún no se han podido obtener monocristales adecuados para su resolución por difracción de rayos X que confirmen la posibilidad de que formen también estructuras tipo “sándwich”.

4.1.3 Estudio de los espectros de IR

Los resultados obtenidos del estudio de los espectros de IR de los ligandos orgánicos y de los compuestos ciclometalados derivados de los anteriores indican que en los segundos la banda de vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$ aparece desplazada (ca. 26 cm^{-1}) hacia números de onda inferiores, lo que corrobora que, en todos los casos, el nitrógeno imínico se coordina al metal a través del par de electrones no enlazante del átomo de nitrógeno. Por otro lado, la ausencia en los espectros de los compuestos ciclometalados de las bandas correspondientes a las frecuencias de vibración de los enlaces $\text{C}=\text{S}$ y $\text{N}-\text{H}$ hidrazínico indica que la coordinación de las tiosemicarbazonas es, en todos los casos, en forma tiol.

4.1.4 Estudio de la difracción de rayos X

Se han obtenido monocristales aptos para la resolución de sus estructuras moleculares por difracción de rayos X de los compuestos **1**, **1PddppmS**, **1PtdppmS** y **1PtdppP**.

4.1.4.1 *Estudio estructural del ligando 1*

Los cristales del ligando **1** se obtuvieron por evaporación lenta de una disolución del compuesto en cloroformo.

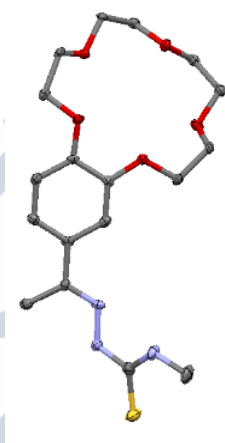


Figura 41: Estructura cristalina del ligando **1**, los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad.

La unidad asimétrica está compuesta por una única molécula de ligando, que cristaliza en el sistema triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$, mientras que la celda unidad contiene dos moléculas. Estas están dispuestas de manera que los grupos éter corona se encuentran enfrentados y los cuerpos de las tiosemicarbazonas están posicionados hacia lados opuestos (Figura 42). Entre los grupos éter corona se observan cuatro interacciones por enlace de hidrógeno intramoleculares con dos distancias de enlace de 2,53 Å y otras dos de 3,28 Å. Estos enlaces se producen entre los átomos de oxígeno unidos al anillo aromático y los hidrógenos de los grupos metílicos de la parte móvil del éter corona, es decir los más alejados del anillo aromático.

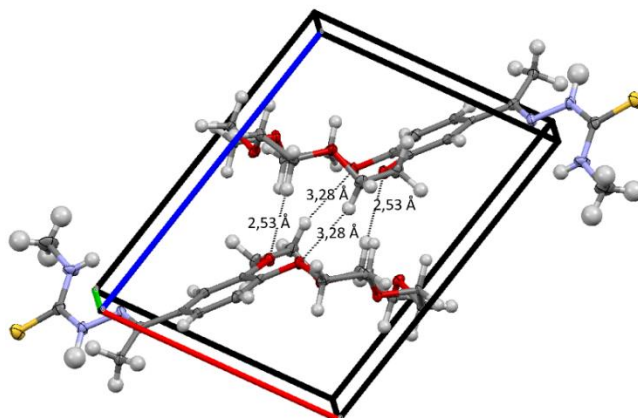


Figura 42: Interacciones de enlace de hidrógeno en el ligando 1.

4.1.4.2 Estudio estructural del compuesto *1PddppmS*

Se han obtenido cristales aptos para la resolución de la estructura por difracción de rayos X del compuesto **1PddppmS**, por la evaporación lenta de una disolución en acetona. Dicho compuesto cristaliza en el sistema triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$. La unidad asimétrica contiene una molécula de compuesto, un anión cloruro como contraión y dos moléculas de disolvente (acetona y agua) desordenadas. La celda unidad contiene dos unidades asimétricas que no presentan interacciones entre ellas (Figura 44).

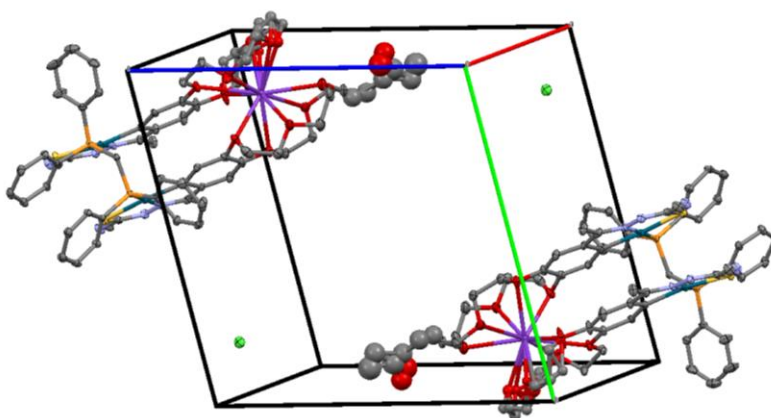


Figura 43: Celda unidad del compuesto **1PddppmS**.

Además, como se puede comprobar en la Figura 44, existe un cierto desorden en la zona del éter corona. Este probablemente sea debido a la flexibilidad de

los grupos $-O-CH_2-CH_2-O-$ en disolución y que ha sido resuelto usando los métodos estándar, dejando en este caso los átomos implicados en el desorden sin refinar de manera anisotrópica.

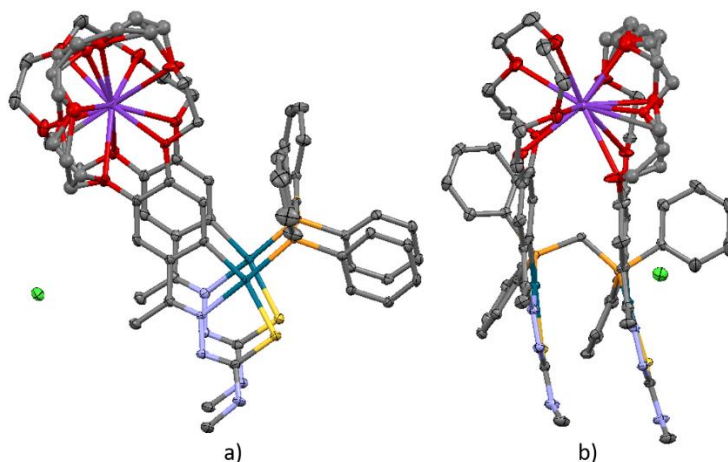


Figura 44: Estructura del compuesto **1PddppmS**.

a) Visión frontal del cuerpo ciclometalado

b) Visión lateral con detalle de la coordinación tipo “sándwich” del éter corona al catión de potasio. Los átomos de hidrógeno y las moléculas de disolvente se han omitido para facilitar la visualización.

El entorno de coordinación del paladio es plano cuadrado con un rms. próximo a cero y unas desviaciones de los átomos de paladio de 0,053 y 0,083 para Pd(1) y Pd(2), respectivamente. Las distancias y ángulos de enlace se encuentran dentro de los valores esperados para compuestos similares ya estudiados en el grupo^[158] (Figura 45, Tabla 4).

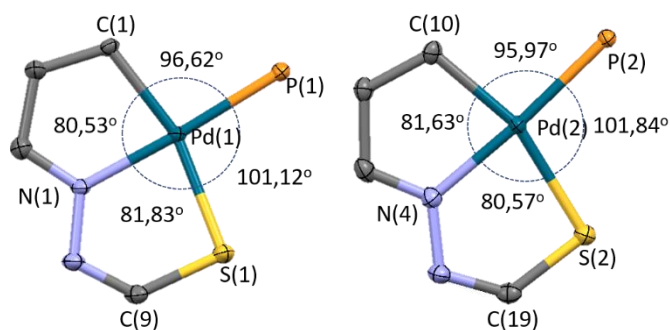


Figura 45: Ángulos de enlace en el entorno de coordinación del paladio para el compuesto **1PddppmS**.

En este caso cabe destacar el alargamiento de los enlaces Pd(1)—N(1) y Pd(2)—N(4) debido a la influencia *trans* del ligando fosfina. Los ángulos en torno al paladio suman 360° en ambos casos, siendo los ángulos que se encuentran incluidos en los anillos *ca.* 20° menores que los otros dos.

Tabla 4: Principales distancias de enlace del compuesto **1PdppmS**.

Pd(1)—N(1)	2,029 (3)	Pd(2)—C(1)(1)	2,040 (4)
Pd(1)—C(1)	2,045 (4)	Pd(2)—P(2)	2,2600 (13)
Pd(1)—P(1)	2,2563 (13)	Pd(2)—N(4)	2,036 (3)
Pd(1)—S(1)	2,3678 (13)	Pd(2)—S(2)	2,3578 (12)
S(1)—C(9)	1,767 (4)	S(2)—C(19)	1,753 (4)
O(1)'—K(1)	2,658 (3)	O(5)—K(1)	2,906 (4)
O(1)—K(1)	2,728 (2)	O(6)—K(1)	2,959 (3)
O(2)'—K(1)	2,648 (3)	O(7)—K(1)	2,917 (3)
O(2)—K(1)	2,767 (3)	O(8)—K(1)	2,877 (3)
O(3)—K(1)	2,878 (4)	O(9)—K(1)	2,652 (3)
O(4)—K(1)	3,014 (3)	O(10)—K(1)	2,897 (3)

La estructura obtenida indica que se ha aislado un compuesto doblemente ciclopaladado tipo “sándwich” que es capaz de coordinar un catión K⁺ intercalándolo entre dos anillos de éter corona, en principio de tamaño del anillo más pequeño de lo que sería necesario. Este resultado, confirmado de modo inequívoco por su estructura cristalina, es la primera evidencia de un compuesto donde ambos éteres corona coordinados al metal pertenecen a la misma molécula. Las dos mitades de la molécula son *cuasiparalelas*, con un ángulo diedro entre los planos *ca.* 9,08°; unidas por una molécula de dppm que se coordina como ligando bidentado puente a los dos átomos de paladio con un ángulo PCP de 115,83°, mayor que el presente en la difosfina libre (*ca.* 106,6°).

La medida de las distancias entre los diferentes centroides correspondientes a los tres anillos de la parte ciclometalada da valores entre 3,53 y 3,69 Å (Figura 46), lo que es indicativo de la presencia de interacciones *slipping* π – π *stacking* que posiblemente contribuyan a aumentar la estabilidad de la molécula.^[206]

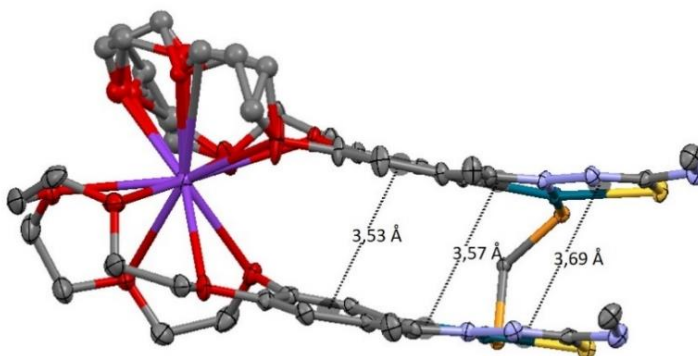


Figura 46: Distancias entre los centroides de los cuerpos ciclometalados del compuesto **1PddppmS**. En la figura también se puede apreciar el desorden de la parte éter corona.

En el entorno de coordinación del potasio todas las distancias O–K son diferentes (entre 2,65 y 3,01 Å (Tabla 4) y la media es de 2,83 Å) dando como resultado una coordinación no centrosimétrica; en este caso el plano formado por los átomos de oxígeno es *ca.* 2,6°.

4.1.4.3 *Estudio estructural del compuesto 1PtdppmS*

Se han obtenido monocristales adecuados para su resolución, por la técnica de difracción de rayos X, por evaporación lenta de una disolución del compuesto **1PtdppmS** en acetona. En este caso los datos obtenidos fueron peores que para el compuesto anterior, debido a la presencia de una macla en el cristal que pudo ser resuelta. Al igual que el compuesto **1PddppmS**, cristaliza en el sistema triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$. La unidad asimétrica contiene dos moléculas de compuesto (Figura 47) cuya diferencia más notable radica en la disposición de los grupos NHMe en cada una de ellas.

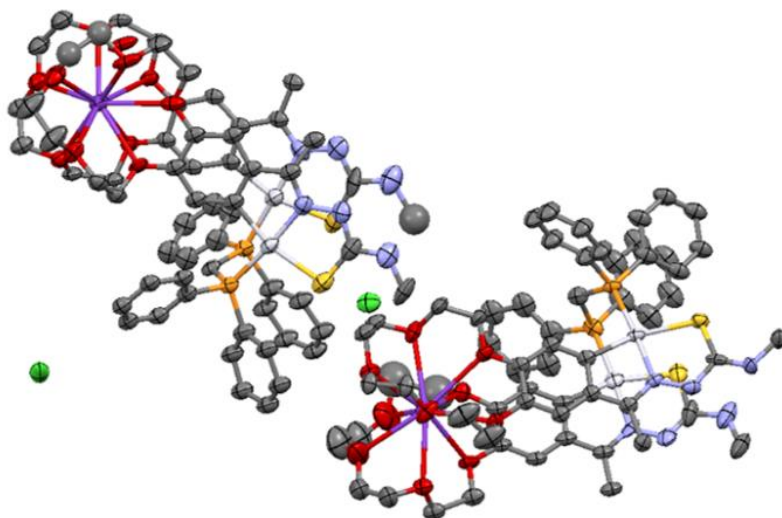


Figura 47: Unidad asimétrica del compuesto **1PtdppmS**.

En una de ellas ambos grupos metilo están dirigidos hacia el mismo lado (Figura 48), mientras que en la otra están situados hacia lados opuestos (Figura 49), si bien se han identificado otras que se discutirán más adelante. Además, esta unidad asimétrica presenta dos aniones cloruro como contraiones, dos moléculas de acetona desordenadas y ocho moléculas de agua desordenadas.

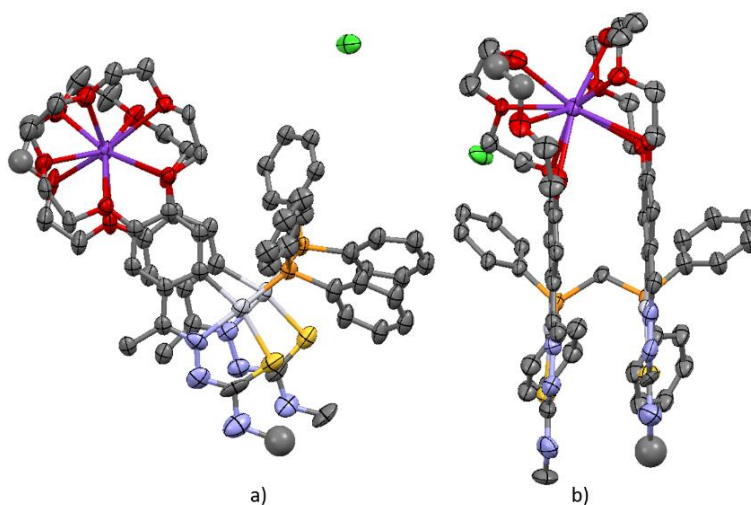


Figura 48: Estructura del compuesto **1PtdppmS1**.

a) Visión frontal del cuerpo ciclometalado.

b) Visión lateral con detalle de la coordinación tipo “sándwich” del éter corona al potasio. Los átomos de hidrógeno y las moléculas de disolvente desordenadas se han omitido por claridad.

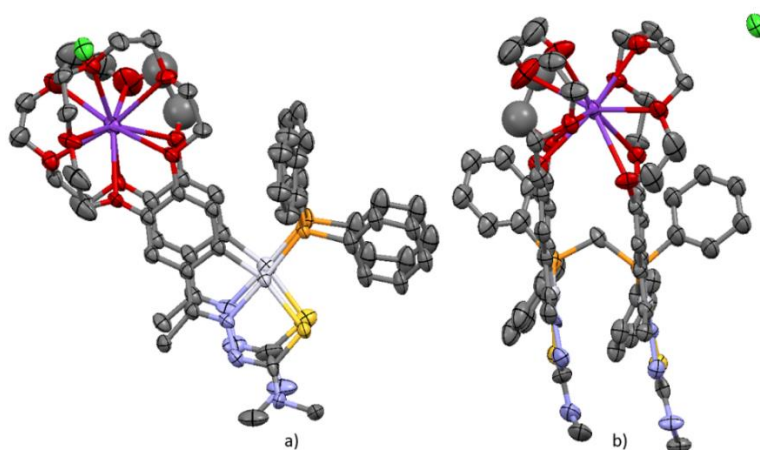


Figura 49: Estructura del compuesto **1PtdppmS2**.

a) Visión frontal del cuerpo ciclometalado

b) Visión lateral con detalle de la coordinación tipo “sándwich” del éter corona al potasio. Los átomos de hidrógeno y las moléculas de disolvente desordenadas se han omitido para facilitar la visualización de la molécula.

La celda unidad, por su parte, contiene dos unidades asimétricas entre las que no se observa ningún tipo de interacción (Figura 50).

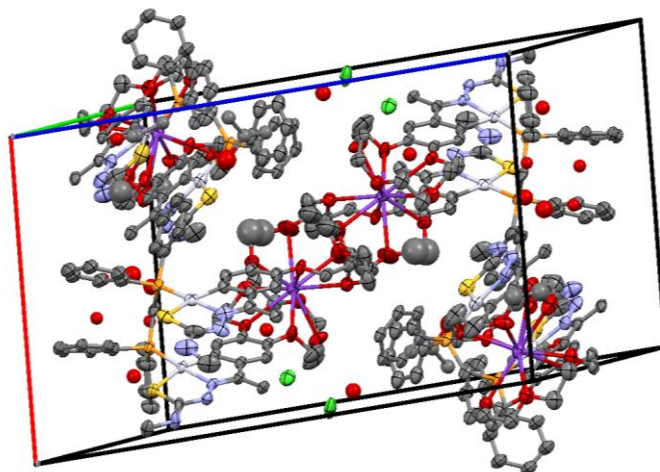


Figura 50: Celda unidad para el compuesto **1PtdppmS**.

El entorno de coordinación del platino es plano cuadrado con una desviación de los átomos de platino entre 0,010 y 0,068 Å y un rms próximo a cero en todos los casos. Las distancias y ángulos de enlace se encuentran dentro de los valores esperados para compuestos similares estudiados en el grupo^[158] (Figura 51, Tabla 5).

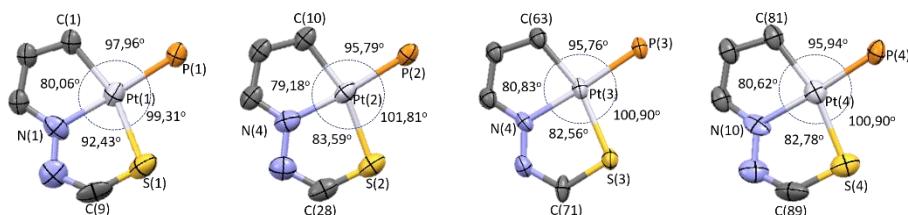


Figura 51: Ángulos de enlace en el entorno de coordinación del platino en el compuesto **1Ptddpms**.

Tabla 5: Principales distancias de enlace del compuesto **1Ptddpms**.

Pt(1)–N(1)	2,014 (16)	Pt(3)–N(7)	2,014 (12)
Pt(1)–C(1)	2,037 (17)	Pt(3)–C(63)	2,031 (18)
Pt(1)–P(1)	2,233 (5)	Pt(3)–P(3)	2,234 (4)
Pt(1)–S(1)	2,333 (5)	Pt(3)–S(3)	2,366 (5)
Pt(2)–N(4)	1,964 (18)	Pt(4)–N(10)	2,034 (14)
Pt(2)–C(20)	2,039 (17)	Pt(4)–C(81)	2,05 (2)
Pt(2)–P(2)	2,223 (6)	Pt(4)–P(4)	2,222 (5)
Pt(2)–S(2)	2,347 (5)	Pt(4)–S(4)	2,336 (6)
K(1)–O(6)	2,713 (11)	K(2)–O(14)	2,750 (13)
K(1)–O(9')	2,73 (2)	K(2)–O(16)	2,749 (13)
K(1)–O(4)	2,759 (12)	K(2)–O(13)	2,815 (13)
K(1)–O(3)	2,777 (15)	K(2)–O(19)	2,832 (12)
K(1)–O(7)	2,800 (12)	K(2)–O(15)	2,858 (13)
K(1)–O(8)	2,818 (15)	K(2)–O(12)	2,856 (13)
K(1)–O(10)	2,875 (16)	K(2)–O(17)	2,879 (19)
K(1)–O(5)	2,974 (12)	K(2)–O(20)	2,886 (12)
K(1)–O(2)	2,999 (14)	K(2)–O(18)	2,921 (18)
K(1)–O(9)	3,15 (3)	K(2)–O(11)	2,973 (13)
K(1)–O(1)	3,284 (13)	S(3)–C(71)	1,727 (17)
K(1)–O(6)	2,713 (11)	S(4)–C(89)	1,77 (3)
K(1)–O(9')	2,73 (2)		
S(1)–C(9)	1,67 (3)		
S(2)–C(28)	1,64 (3)		

Por lo tanto, solo cabe destacar el alargamiento de los enlaces Pt(1)–N(1), Pt(2)–N(4), Pt(3)–N(7) y Pt(4)–N(10) debido a la influencia *trans* del ligando fosfina. Los ángulos sobre el paladio suman 360° en todos los casos, siendo los ángulos que implican al fósforo *ca.* 10° más amplios que los que se encuentran incluidos dentro de alguno de los anillos.

Las estructuras obtenidas indican que este tipo de metaloligandos, doblemente ciclopaladados tipo “sándwich”, coordinan un catión K⁺ intercalándolo entre dos anillos de éter. Este resultado experimental, junto al obtenido para el compuesto **1PddppmS**, indica una pauta en la reactividad de este tipo de metaloligandos para encapsular cationes voluminosos dentro de anillos de éter *a priori* pequeños.

El ángulo de enlace entre las dos partes ciclometaladas es *ca.* 1,52° y 4,29° los oxígenos del éter corona forman dos planos cuyo ángulo es *ca.* 5,36° y 5,61° (para **1PtdppmS1** y **1PtdppmS2**, respectivamente), indicando que ambas mitades tienen una disposición casi paralela. Es destacable el hecho de que en el caso de la estructura **1PtdppmS1**, las partes ciclometaladas no se encuentran alineadas, sino que están ligeramente girados de manera que los carbonos de los anillos aromáticos no están enfrentados entre ellos.

La medida de las distancias entre los diferentes centroides correspondientes a los tres anillos de la parte ciclometalada da valores entre 3,47 y 3,71 Å (Figuras 52 y 53), lo que es indicativo de la presencia de interacciones *slipping* π – π *stacking* que posiblemente contribuyen, como en el caso anterior, a aumentar la estabilidad de la molécula.^[206] Por su parte, los valores de los ángulos PCP son semejantes a los calculados para el compuesto **1PddppmS** (entre 116° y 118°).

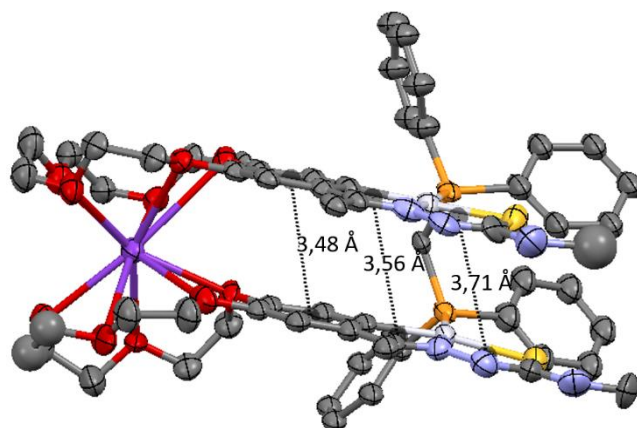


Figura 52: Distancias entre los centroides entre los cuerpos ciclometalados del compuesto **1PtddppmS1**. En la Figura también se puede apreciar el desorden en el éter corona.

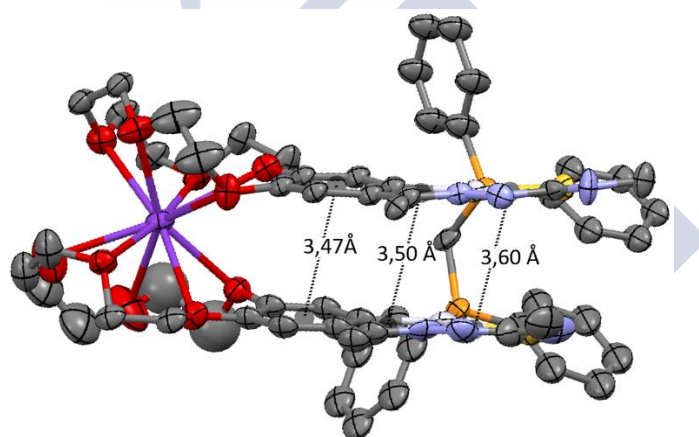


Figura 53: Distancias entre los centroides de los cuerpos ciclometalados del compuesto **1PtddppmS2**. En la Figura también se puede apreciar el desorden en el éter corona, llegando a ser tan acusado que se han dejado algunos carbonos sin refinar de forma anisotrópica.

4.1.4.4 *Estudio estructural del compuesto 1PtvdppP*

Se ha conseguido obtener una muestra apta para su resolución por difracción de rayos X, por evaporación lenta de una disolución del compuesto **1PtvdppP** en cloroformo. El hecho de que fueran cristales maclados dificultó su resolución; no obstante, se ha conseguido recoger datos y determinar su estructura. **1PtvdppP** cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial *P2/c*. La unidad

asimétrica está compuesta por la mitad de la molécula cuyo plano de simetría se halla en el carbono del grupo metílico de la vdpp (Figura 54).

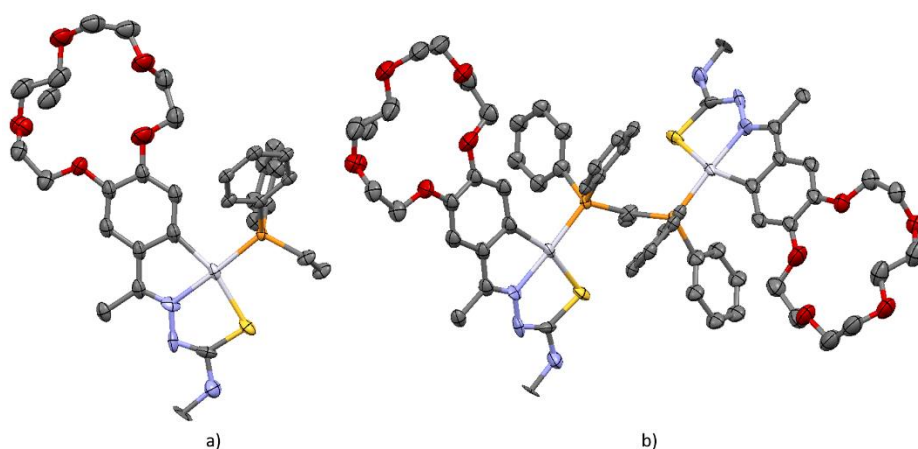


Figura 54: Unidad asimétrica del compuesto **1PtvdppP**.

a) Unidad asimétrica.

b) Estructura generada por simetría. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.

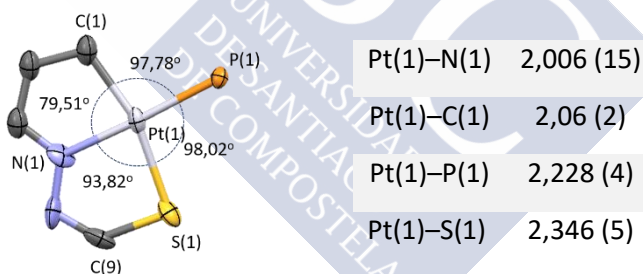


Figura 55: Entorno de coordinación del átomo de platino y distancias de enlace.

Como se puede ver en la Figura 55, el entorno de coordinación del átomo de platino es plano cuadrado, con una desviación del átomo de platino *ca.* 0,163 Å del plano. En este caso la diferencia entre los ángulos que implican al átomo de fósforo y los que están dentro de los anillos no es tan acusada como en el caso de las estructuras tipo “sandwich”, debido a la menor rigidez que ofrece la estructura puente abierta frente a la estructura tipo “sandwich”.

La celda unidad es igual que la unidad asimétrica, pero usando el programa de Mercury se ha podido simular el empaquetamiento de las moléculas de

1PtvdppP. Estas se posicionan de manera que los éteres corona quedan enfrentados e interaccionan a través de enlaces de hidrógeno (semejantes a los que se dan en el ligando **1**) y la parte ciclometalada está dispuesta hacia lados opuestos (Figura 56)

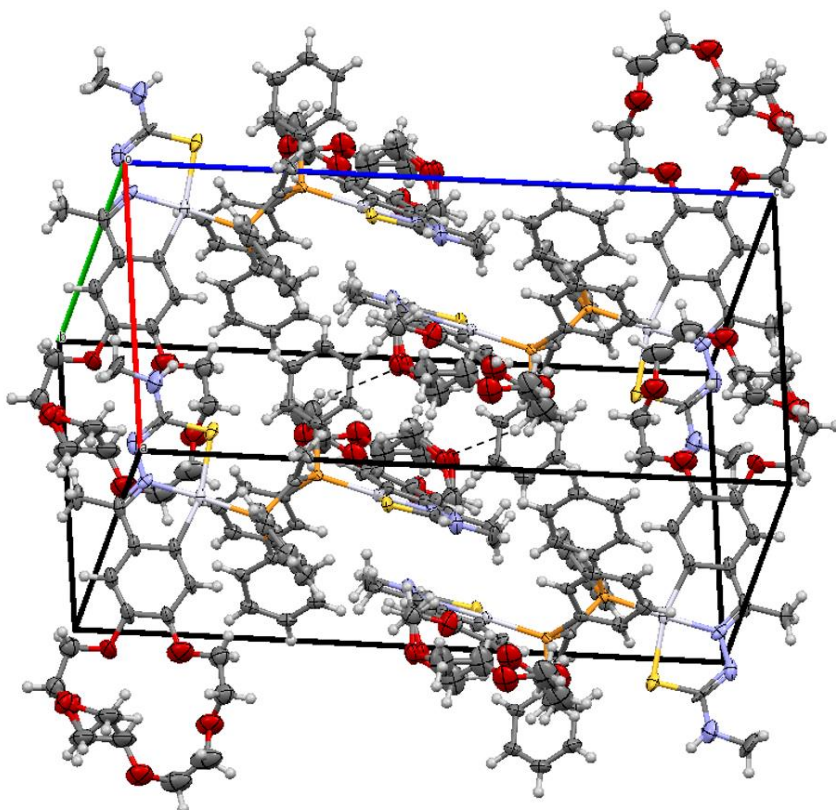


Figura 56: Celda unidad para el compuesto **1PtvdppP**.

En la imagen se pueden apreciar las interacciones de enlace de hidrógeno marcadas con una línea discontinua que presentan una distancia de 2,502 Å.

4.2 Reactividad de los compuestos ciclometalados derivados de 1 y de 2 con difosfinas de cadena larga

Al contrario de lo que ocurría con las difosfinas de cadena corta, cuando se hacen reaccionar los compuestos tetranucleares **1M** y **2M** con difosfinas de cadena larga no se obtienen los correspondientes metaloligandos. Esto posiblemente sea debido a que la distancia entre los dos átomos de fósforo inestabiliza que dichas difosfinas actúen como ligandos monodentados, dando como resultado en todos los casos compuestos dinucleares en los que la difosfina actúa como ligando bidentado puente.

4.2.1 Estudio de RMN de ^1H

La diferente reactividad de estas difosfinas (dppe, dppp, dppb y dppf) con respecto a las de cadena corta estudiadas en el apartado anterior propicia que los productos dinucleares obtenidos estén más puros al no estar contaminadas con compuestos mononucleares. Este hecho se refleja en una mayor resolución y claridad de los espectros de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$. Por lo tanto, en dichos espectros se pueden apreciar mejor las variaciones con respecto a los compuestos tetranucleares de partida de, entre otras, los desplazamientos de las señales a campo alto de los protones H5, Ha y Hb, causados por el apantallamiento que producen los anillos fenílicos de las difosfinas sobre los mismos, o la presencia de más señales en la zona aromática correspondientes a los protones de los anillos fenílicos de la difosfina (Figura 57).

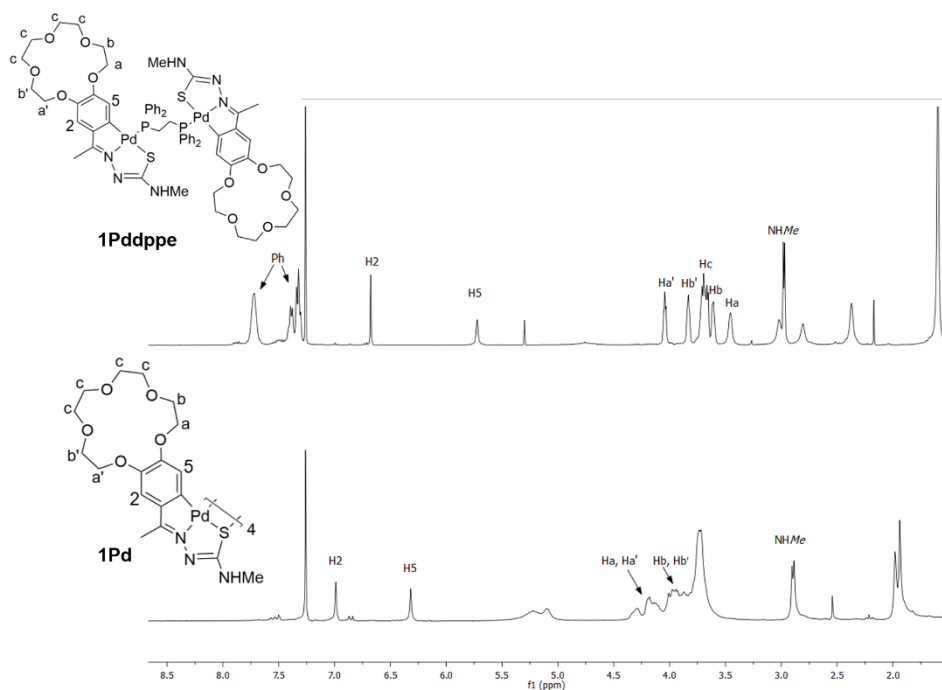


Figura 57: Comparación de los espectros de RMN ^1H del compuesto ciclometalado **1Pd** y del derivado con la difosfina dppe **1Pddppe**.

Cuando el metal que se ciclometala es platino, el protón H2 (en la posición *orto* al carbono metalado) se acopla con el núcleo de ^{195}Pt dando lugar a un doblete en el espectro que aparece como dos satélites a ambos lados de la señal asignable a dicho protón (Figuras 58 y 59).

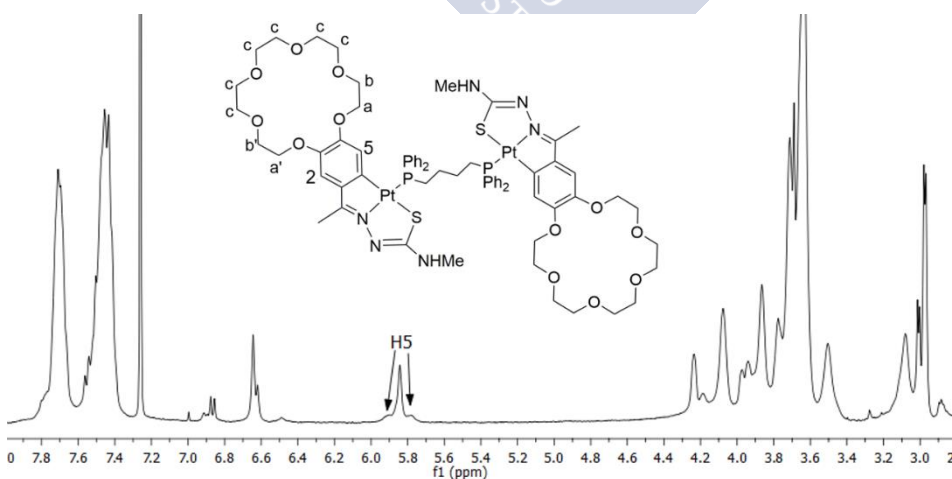


Figura 58: Espectro de RMN de ^1H del compuesto **2Ptddppb**.

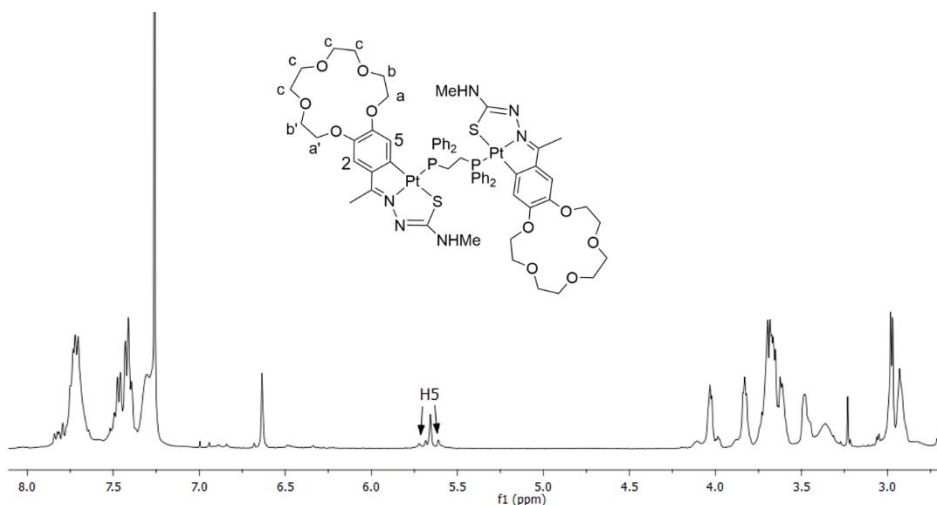


Figura 59: Espectro de RMN de ^1H del compuesto **1Pt dppe**

4.2.2 Estudio de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$

En los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ aparece una única señal singlete como corresponde a dos núcleos de fósforo equivalentes (Figura 60). Este hecho señala que la molécula es centrosimétrica en disolución. Además, la posición a campo bajo de la misma indica que cada uno de los dos átomos de fósforo están coordinados a un metal.

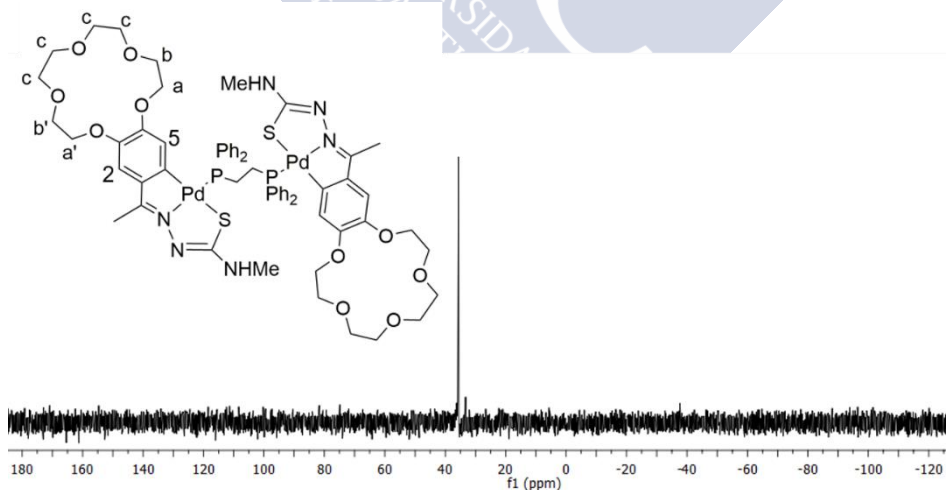


Figura 60: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto **1Pd dppe**.

Si el metal utilizado es platino, en el espectro RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ aparecen satélites a ambos lados de la señal original, debido al acoplamiento de los átomos de fósforo con el isótopo ^{195}Pt (Figura 61).

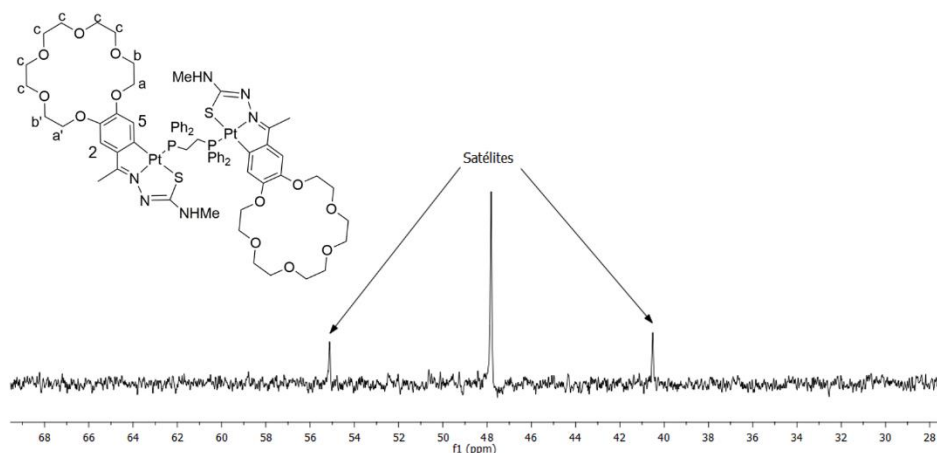


Figura 61: Espectro de RMN de ^{31}P del compuesto **2Ptdppe**.

4.2.3 Estudio de los espectros IR

Los datos obtenidos de los espectros de IR para los compuestos derivados de los ligandos **1** y **2** con difosfinas de cadena larga son semejantes a los estudiados en el apartado anterior, lo que indica que, en ambos casos, los ligandos **1** y **2** se coordinan de forma idéntica a los centros metálicos.

4.3 Reactividad de los compuestos ciclometalados derivados de **3** y **4** frente a ligandos fosfina

A la hora de sintetizar los compuestos ciclometalados derivados de los ligandos **3** y **4** se obtienen los compuestos derivados de paladio **3Pd** y **4Pd** exclusivamente; estos son muy poco solubles en todos los disolventes utilizados habitualmente. Ambos compuestos presentan estructuras mononucleares, en las cuales el entorno de coordinación del metal tiene tres posiciones ocupadas por el correspondiente ligando y la cuarta por un ligando cloro terminal. La razón de esto último es que, por un lado el ligando **3** aunque pertenece a la familia de las tiosemicarbazonas como los ligandos **1** y **2**, tiene sustituido el protón hidrazínico por un grupo metílico, lo que imposibilita la coordinación en forma tiol y fuerza la coordinación en forma *ceto*.^[184] Por otro lado, el ligando **4** es una semicarbazona, las cuales se caracterizan por coordinarse de manera *ceto*.^[157]

Para estudiar la reactividad de los compuestos anteriores frente a ligandos mono y difosfina fue necesario eliminar previamente el cloro con un agente precipitante (AgClO_4 o NH_4PF_6). En estos casos, la eliminación del ligando cloro implica la presencia de un contraión en el compuesto final, lo que origina especies electrolito 1:1. Cabe destacar, que con este tipo de compuestos la reacción con difosfinas de cadena corta, no conduce, en ningún caso a la obtención del metaloligando $[P, X]$ correspondiente.

4.3.1 Estudio de RMN de ^1H

Debido a que los compuestos ciclometalados **3Pd** y **4Pd** con ligando cloro terminal son muy insolubles en los disolventes deuterados habituales, su estudio por espectroscopía de RMN de ^1H no se ha podido realizar. Sin embargo, se ha podido determinar su estructura a partir del estudio de los espectros obtenidos de los compuestos derivados con ligando fosfina, que sí son solubles en dichos disolventes.

4.3.1.1 Compuestos derivados del ligando **3**

A la hora de estudiar si se ha producido la ciclometalación y dónde, se comprueba (al igual que para los otros ligandos derivados de las tiosemicarbazonas) que está se produce en el carbono 6 del anillo fenílico. Esto viene corroborado, entre otros datos, por el desplazamiento a campo alto que se observa en la posición de la señal correspondiente al protón H5 y por la

variación en su multiplicidad al pasar de ser una señal doblete a ser una señal singlete. En las Figuras 62 y 63, se muestran los espectros de RMN de ^1H de los compuestos **3** y **3Pdppm** respectivamente, (estos espectros no se presentan apilados porque se han realizado en diferentes disolventes deuterados).

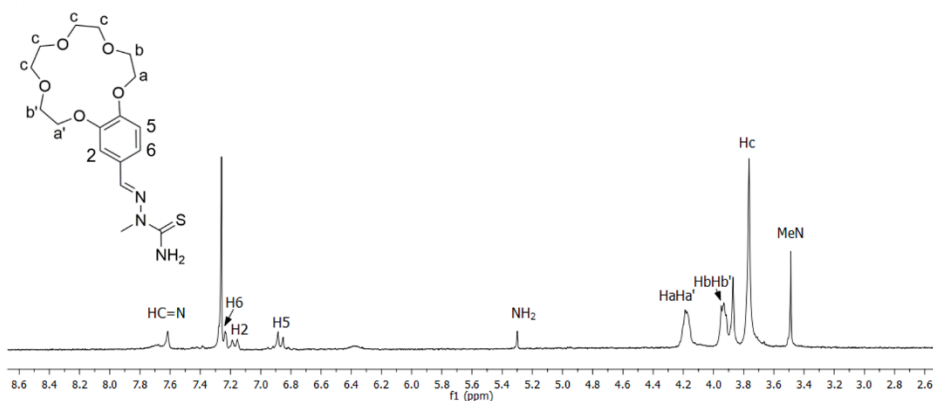


Figura 62: Espectro de RMN de ^1H del ligando **3** en cloroformo deuterado.

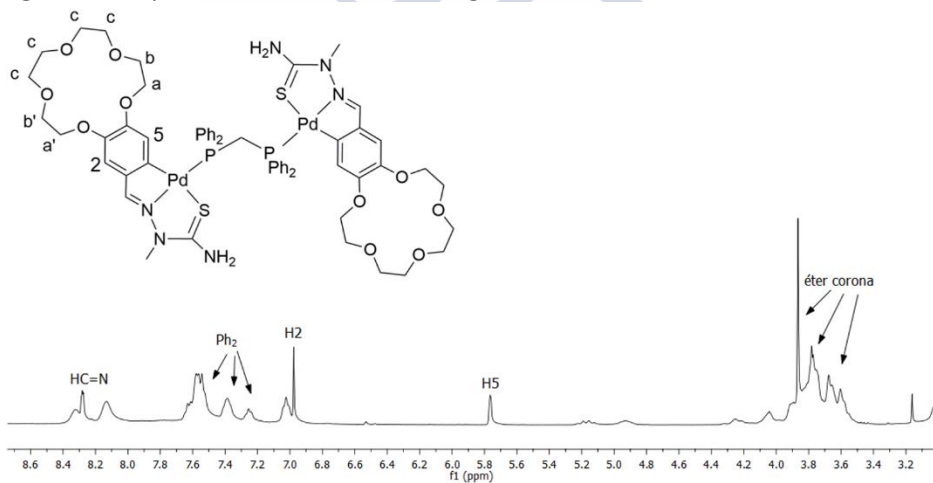


Figura 63: Espectro de RMN de ^1H del compuesto **3Pdppm** en acetona deuterada.

Como se puede ver en el espectro de RMN de ^1H del compuesto **3Pdppm** (Figura 63), cuando se produce la reacción con la correspondiente difosfina aumenta el número de señales en la zona aromática del espectro debido a la presencia de los anillos fenílicos de la misma. También se produce un desplazamiento a campo bajo de la señal del protón imínico ($\text{HC}=\text{N}$) y se percibe un cierto acoplamiento de éste con el átomo de fósforo coordinado al metal, lo

que indica que el nitrógeno imínico está enlazado al paladio. Por último, las señales correspondientes a los protones del éter coronan también se desplazan a campo alto, debido al apantallamiento causado por los anillos fenílicos de la difosfina.

4.3.1.2 *Compuestos derivados del ligando 4*

Al comparar los espectros de RMN de ^1H del compuesto ciclometalado **4PdPPh₃** con el espectro correspondiente al ligando **4** en las Figuras 64 y 65, se observan variaciones similares a las indicadas en el apartado anterior para los derivados del ligando **3**. Se aprecia un desplazamiento a campo alto de las señales correspondientes a los protones H2, Ha y Hb en el espectro de RMN de ^1H del compuesto **4PdPPh₃**; también hay más señales debidas a los protones de la trifenilfosfina. Por último, cabe señalar que la señal correspondiente al metilo imínico (MeC=N) aparece desplazada a campo bajo, lo que está de acuerdo con la implicación del par solitario del nitrógeno en la ciclometalación, ya que la formación del enlace N–Pd debilita el doble enlace del grupo imínico, provocando una disminución en el efecto anisotrópico que este ejerce sobre dicho metilo. (Estos espectros tampoco se presentan apilados porque se han realizado en diferentes disolventes deuterados).

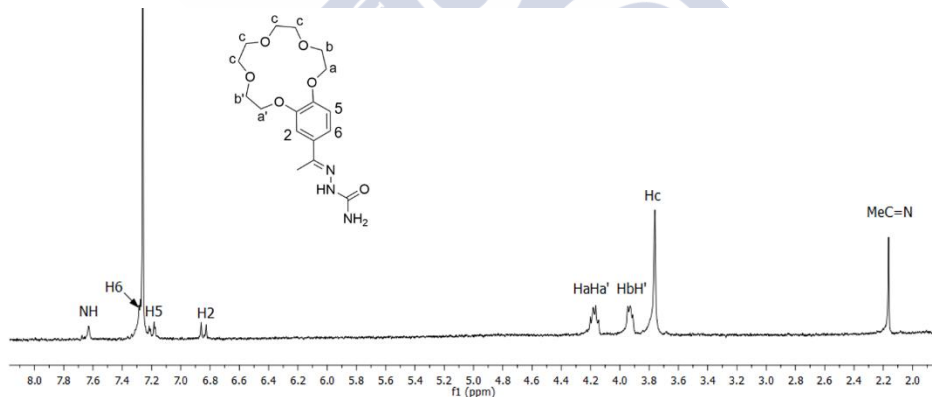


Figura 64: Espectro de RMN de ^1H del ligando **4** en cloroformo deuterado.

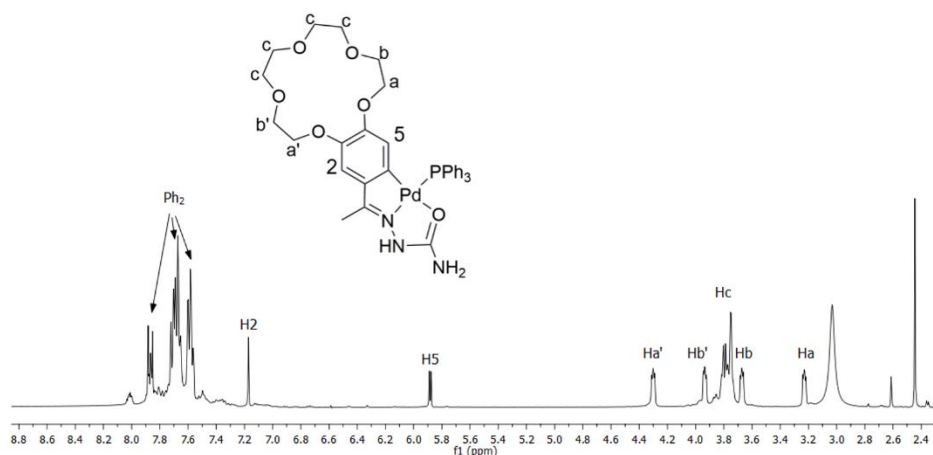


Figura 65: Espectro de RMN de ^1H del compuesto **4PdPh₃** en acetona deuterada.

4.3.2 Estudio de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$

El estudio de los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ ha servido para corroborar la coordinación de las fosfinas a los centros metálicos. En esta batería de compuestos se ha probado la reactividad frente a un ligando monofosfina PPh_3 dando como resultado el compuesto **4PdPPh₃** y frente a dppe y vdpp dando lugar a los compuestos **4Pd dppe** y **4Pd vdpp** , respectivamente.

En el espectro del compuesto **4PdPPh₃** (Figura 66), aparece una señal singlete a 38,81 ppm que es un desplazamiento que está de acuerdo con la coordinación del átomo de fósforo de la PPh_3 al átomo de paladio.

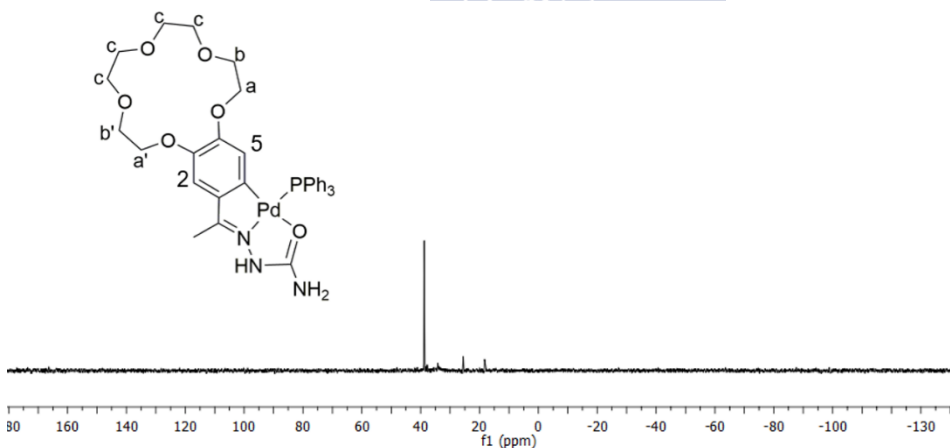


Figura 66: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto **4PdPPh₃**.

Como se dijo anteriormente, en la reactividad de los compuestos ciclometalados mononucleares con difosfina, estas actúan como ligandos bidentados puente dando lugar a compuestos centrosimétricos en disolución, lo que está de acuerdo con la presencia de una única señal singlete en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (Figura 67).

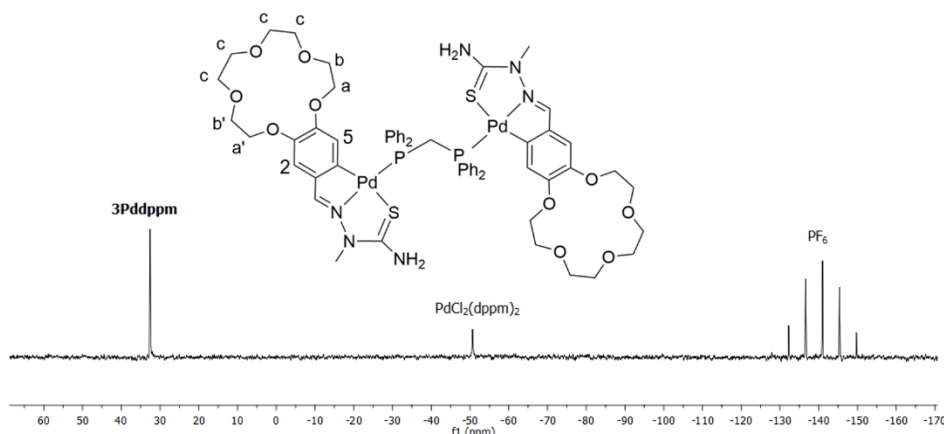


Figura 67: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto **3Pdppm**.

En este espectro se puede observar a -140 ppm debido a del núcleo de fósforo presente en el contraión $[\text{PF}_6]^-$. Además, a -50 ppm aparece una señal correspondiente a una impureza de fórmula: $[\text{PdCl}_2(\text{dppm})_2]$.

4.3.3 Estudio de los espectros de IR

Una vez estudiados los datos extraídos de los espectros de IR de los ligandos **3** y **4** y de los compuestos derivados de ellos se concluye que, como en los casos anteriores, la coordinación del grupo imínico se produce a través del par solitario del átomo de nitrógeno. En lo que respecta a los derivados del ligando **3** se ha comprobado que no desaparece la banda $\nu(\text{C}=\text{S})$, lo cual es indicativo de la coordinación tipo *ceto* de este tipo de ligandos. Esta forma se ha forzado al utilizar una tiosemicarbazida de partida sin protón hidrazínico.^[184] La coordinación del ligando **4** (semicarbazona) es de forma tridentada; es decir, el átomo de oxígeno está coordinado al átomo de paladio. En ambos casos, tanto para el compuesto **3Pd** como **4Pd**, la aparición de una banda en el espectro de IR lejano, indica que la cuarta posición de coordinación alrededor del átomo de paladio está ocupada por un ligando cloruro terminal.

4.4 Conclusiones

- El método de síntesis de los compuestos ciclometalados derivados del ligando **1** que posee la funcionalidad éter 15-corona-5, puede dar lugar a compuestos de diferente solubilidad dependiendo de si se usa o no una sal de potasio. En el caso de usarla, el compuesto presenta una interacción con el catión de potasio que se traduce en la aparición de estructuras tipo *sándwich* cuando se usa dppm como difosfina.
- Los ligandos **1** y **2** presentan mayor facilidad para la reacción de ciclometalación con paladio que la tiosemicarbazona que no tiene protón hidrazínico (**3**) o el derivado de semicarbazona (**4**).
- Los ligandos tiosemicarbazona con protón hidrazínico (**1** y **2**) dan lugar a derivados tetranucleares al coordinarse en forma tiol. Sin embargo, el que no tiene protón hidrazínico (**3**) o el derivado de semicarbazona (**4**) dan como resultado derivados mononucleares al producirse la ciclometalación.
- Todos los ligandos sintetizados en este trabajo se coordinan por el par no enlazante sobre el átomo de nitrógeno del enlace imínico.
- Las difosfinas de cadena pueden coordinarse como ligandos bidentado puente o como ligandos monodentado quedando un átomo de fósforo libre; esto último sucede cuando se parte de derivados ciclometalados tetranucleares, obteniéndose el correspondiente metaloligando $[P, X]$.
- Debido a la inestabilidad de los metaloligandos obtenidos, no ha sido posible hacerlos reaccionar con una sal metálica para dar lugar a compuestos bimetálicos.
- En el caso de partir de derivados ciclometalados mononucleares, las difosfinas de cadena corta solo se coordinan como ligandos bidentados puente, no se forman los metaloligandos.
- En todos los casos, las difosfinas de cadena larga se han coordinado al metal como ligandos bidentados puente.
- La síntesis de **2Pd** a partir de la sal K_2PdCl_4 no ha sido posible.
- Los datos experimentales muestran que la síntesis del compuesto **1Pdvdpp** no ha sido posible.

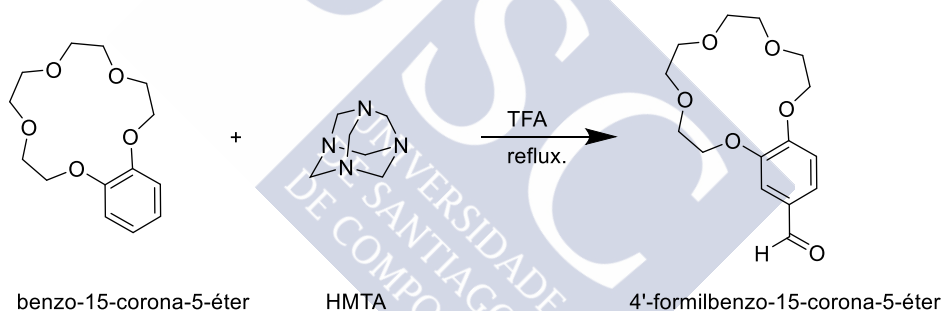
5 Procedimiento Experimental y Resultados



5.1 Síntesis de los ligandos

5.1.1 Síntesis del precursor a

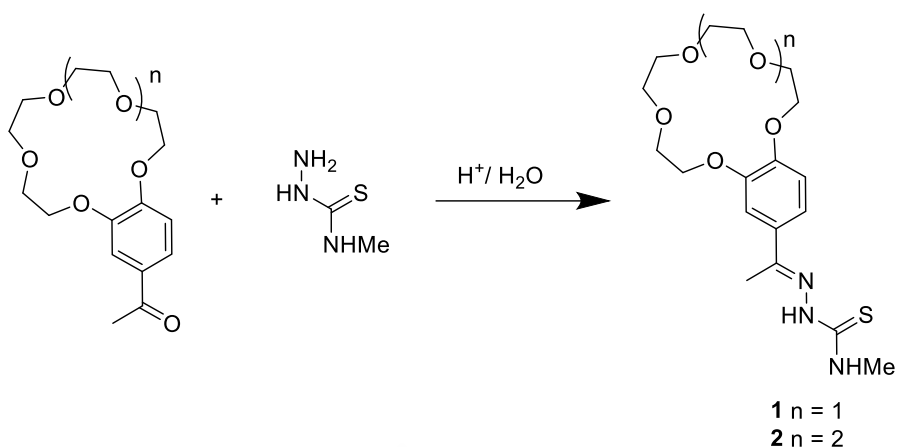
Para la síntesis del ligando **3** es necesario preparar antes el precursor usando la modificación de Smith para la reacción de Duff.^[209] En un tubo Radley se añaden 1 g de benzo-15-corona-5-éter y 0,568 g de hexametilentetramina (HMTA), se realizan tres ciclos de vacío-nitrógeno y a continuación se añaden 6 cm³ de ácido trifluoroacético (TFA) previamente desoxigenado. La mezcla de reacción se agita durante 24 h en atmósfera de N₂ a una temperatura de 95 °C; transcurrido ese tiempo, se añaden 10 g de hielo y se extrae con cloroformo. Se seca la fase orgánica con Na₂SO₄ anhidro, se filtra y se elimina el disolvente quedando un aceite rojo. Por último, dicho aceite se cromatografía en columna de sílice con una mezcla de 2 % en volumen de metanol en cloroformo obteniéndose un aceite amarillo que finalmente se rompe con éter para dar un sólido blanco con un rendimiento del 60,05 %.



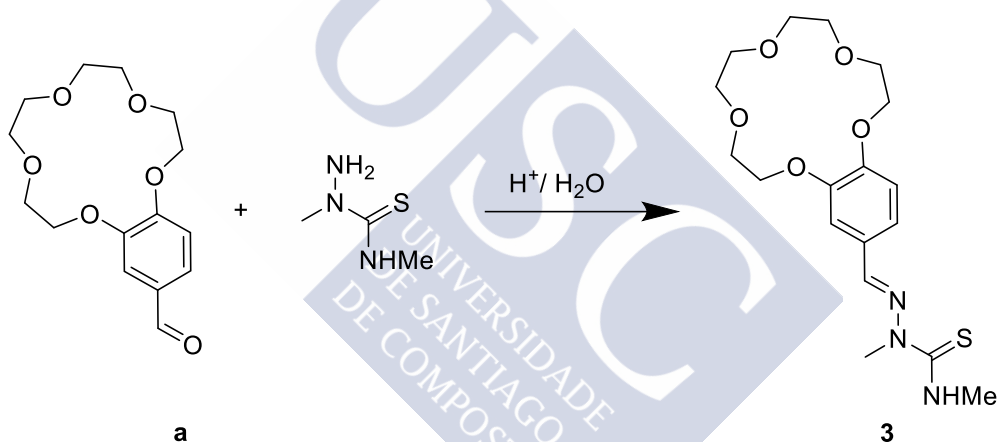
Esquema 12: Síntesis del precursor 4'-formilbenzo-15-corona-5-éter (compuesto a).

5.1.2 Síntesis de los ligandos 1, 2 y 3.

En un matraz erlenmeyer de 50 mL se disuelve la cantidad necesaria de tiosemicarbazida (Tabla 6) y también se añaden unas gotas de HCl_(aq). Una vez disuelta, se adiciona la cantidad estequiométrica de cetona o aldehído y la mezcla de reacción se agita durante 4 h. Transcurrido este tiempo, aparece un precipitado blanco; se filtra, se lava con agua y se deja secar, resultando ser, en todos los casos, el producto buscado.



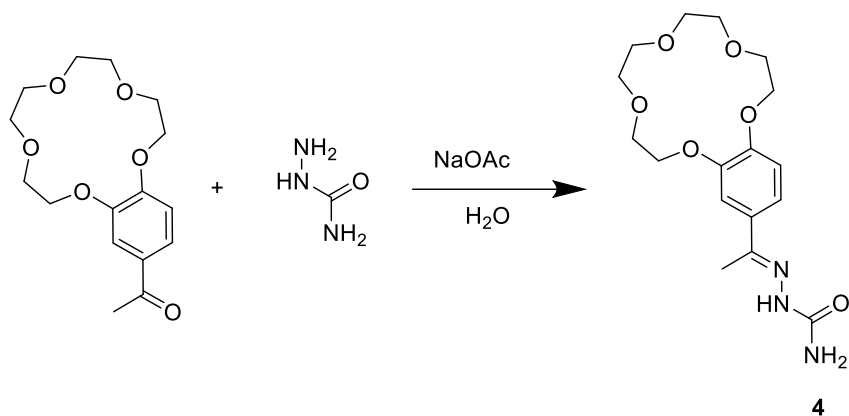
Esquema 13: Síntesis de los ligandos **1** y **2**.



Esquema 14: Síntesis del ligando **3**.

5.1.3 Síntesis del ligando **4**

En un matraz erlenmeyer de 50 mL se disuelve la cantidad necesaria de semicarbazida (Tabla 6) y se añade acetato sódico. Una vez disuelta se adiciona la cantidad estequiométrica de cetona y la mezcla de reacción se agita durante 4 h a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, se obtiene un precipitado blanco que se filtra, se lava con agua y se seca.



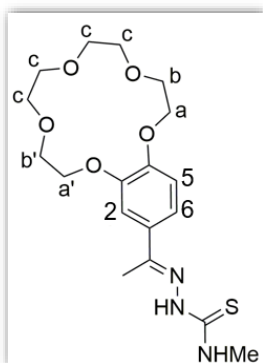
Esquema 15: Síntesis del ligando **4**.

Tabla 6: Cantidades utilizadas en la síntesis de los ligandos.

Compuesto	Aldehído / cetona		Tiosemicarbazida		Rendimiento
	mg	mmol	mg	mmol	
1	200,3	0,65	67,8	0,66	88,23 %
2	151,1	0,43	47,8	0,46	73,71 %
3	163,0	0,55	65,6	0,55	65,69 %
4	132,0	0,43	44,1	0,43	83,29 %

5.1.4 Datos experimentales

[3,4-(C₈H₁₆O₅)C₆H₃C(Me)=NN(H)C(=S)NHMe] (ligando 1)



Sólido blanco. Rendimiento: 88,2 %

Fórmula molecular: C₁₈H₂₇N₃O₅S (397,49 g/mol).

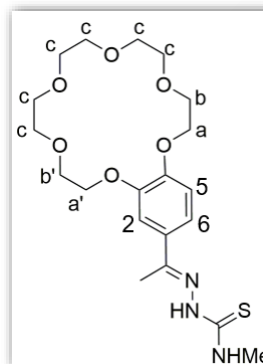
AE: exp. C, 54,2; H, 7,1; N, 10,3; S, 8,0 %, teórico C, 54,4; H, 6,8; N, 10,6; S, 8,1 %

IR (cm⁻¹): 3195 ν(N-H), 1536 ν(C=N), 842 ν(C=S).

RMN de ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ/ppm): 8,58 (s, 1H, NH), 7,57 (m, 1H, NHMe), 7,26 (dd, 1H, H₆, ³J(H₆H₅) = 8,4 Hz, ⁴J(H₆H₂) = 2,2 Hz), 7,21 (d, 1H, H₂, ⁴J(H₂H₆) = 2,2 Hz), 6,85 (d, 1H, H₅, ³J(H₅H₆) = 8,4 Hz), 4,18 (m, 4H, Ha, Ha'), 3,93 (m, 4H, Hb, Hb'), 3,75 (m, 8H, Hc),

3,27 (d, 3H, NHMe, ³J(MeNH) = 4,9 Hz), 2,23 (s, 3H, MeC=N).

[3,4-(C₁₀H₂₀O₆)C₆H₃C(Me)=NN(H)C(=S)NHMe] (ligando 2)



Sólido blanco. Rendimiento: 73,71 %

Fórmula molecular: C₂₀H₃₁N₃O₆S (441,54 g/mol).

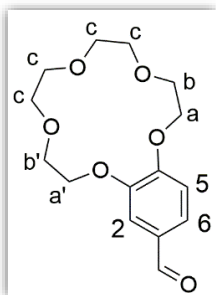
AE exp. C, 54,9; H, 7,5; N, 9,0; S, 7,3 %, teórico C, 54,3; H, 7,1; N, 9,3; S, 7,3 %

IR (cm⁻¹): 3226 ν(N-H), 1545 ν(C=N), 854 ν(C=S).

RMN de ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ/ppm): 8,57 (s, 1H, NH), 7,57 (m, 1H, NHMe), 7,30 (dd, 1H, H₆, ³J(H₆H₅) = 8,2 Hz, ⁴J(H₆H₂) = 2,1 Hz), 7,21 (d, 1H, H₅, ³J(H₅H₆) = 8,2 Hz), 6,86 (d, 1H, H₂, ⁴J(H₂H₆) = 2,1 Hz), 4,18 (m, 4H, Ha, Ha'), 4,44 (m, 4H, Hb, Hb'), 3,73 (m, 12H, Hc),

3,27 (d, 3H, NHMe, ³J(MeNH) = 4,9 Hz), 2,22 (s, 3H, MeC=N).

[3,4-(C₈H₁₆O₅)C₆H₃C(H)=O] (compuesto a)



Sólido blanco. Rendimiento: 60,05 %.

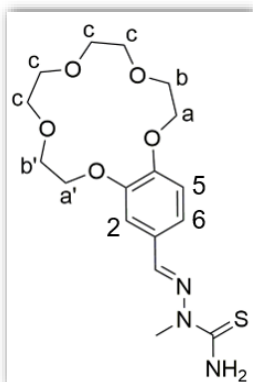
Fórmula molecular: C₁₅H₂₀O₆ (296,32 g/mol)

AE: exp. C, 60,7; H, 6,9; O, 32,0 % teórico C, 60,8; H, 6,8; O, 32,4 %.

IR (cm⁻¹): 1686 ν(C=O).

RMN de ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ/ppm): 9,82 (s, 1H, CHO), 7,45 (dd, 1H, H₆, ³J(H₆H₅) = 8,2 Hz, ⁴J(H₆H₂) = 1,9 Hz), 7,38 (d, 1H, H₂, ⁴J(H₂H₆) = 1,9 Hz), 6,94 (d, 1H, H₅, ³J(H₅H₆) = 8,2 Hz), 4,19 (m, 4H, Ha, Ha'), 3,94 (m, Hb, Hb'),

3,74 (m, 8H, Hc).

[3,4-(C₈H₁₆O₅)C₆H₃C(H)=NN(Me)C(=S)NH₂] (ligando 3)

Sólido blanco. Rendimiento: 65,69 %

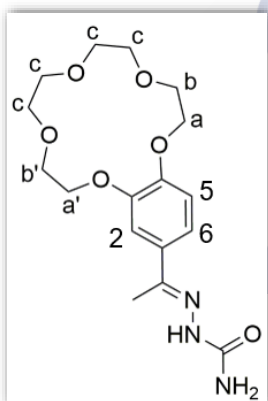
Fórmula molecular: C₁₈H₂₇N₃O₅S (397,49 g/mol).

AE: exp. C, 53,4; H, 6,6; N, 10,7; O, 20,8; S, 8,3 %
teórico: C, 53,2; H, 6,6; N, 11,0; O, 20,9; S, 8,4 %

IR (cm⁻¹): 3289 ν(N-H), 1590 δ(NH₂), 1577 ν(C=N), 808 ν(C=S).

RMN de ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ/ppm): 7,62 (s, 1H, HC=N), 7,23 (d, 1H, H₂, ³J(H₂H₆) = 1,6 Hz), 7,17 (dd, 1H, H₆, ³J(H₆H₅) = 8,2 Hz, ⁴J(H₆H₂) = 1,6 Hz), 6,87 (d, 1H, H₅, ³J(H₅H₆) = 8,2 Hz), 4,18 (m, 4H, Ha, Ha'), 3,94 (m, 4H, Hb, Hb'), 3,76 (s, 8H, Hc), 3,49 (s, 2H, NH₂), 2,17

(s, 3H, MeN).

[3,4-(C₈H₁₆O₅)C₆H₃C(Me)=NN(H)C(=O)NH₂] (ligando 4)

Sólido blanco. Rendimiento: 83.29 %

Fórmula molecular: C₁₇H₂₅N₃O₆ (367,40 g/mol).

AE: exp. C, 55,6; H, 7,2; N, 11,0; O, 26,2 % teórico: C, 55,6; H, 6,9; N, 11,4; O, 26,1 %

IR (cm⁻¹): 2873 ν(N-H), 1592 δ(NH₂), 1583 ν(C=N), 1666 ν(C=O).

RMN de ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ/ppm): 7,64 (s, 1H, NH), 7,29 (d, 1H, H₂, ⁴J(H₂H₆) = 2,1 Hz), 7,20 (dd, 1H, H₆, ³J(H₆H₅) = 8,5 Hz, ⁴J(H₆H₂) = 2,1 Hz), 6,85 (d, 1H, H₅, ³J(H₅H₆) = 8,5 Hz), 4,22 – 4,13 (m, 4H, Ha, Ha'), 3,96 – 3,90 (m, 4H, Hb, Hb'), 3,76 (sa, 8H, Hc), 2,17

(s, 3H, MeC=N).

Tabla 7: Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para el ligando **1**.

Fórmula Empírica	C₁₈ H₂₇ N₃ O₅ S
Masa molecular	397,48 g/mol
Temperatura	100(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Dimensiones de la celda unidad	$a = 8,7735(6) \text{ Å}$ $\alpha = 66,986(3)^\circ$
	$b = 10,1578(7) \text{ Å}$ $\beta = 71,989(3)^\circ$
	$c = 12,2564(8) \text{ Å}$ $\gamma = 76,859(3)^\circ$
Volumen	948,98(11) Å ³
Z	2
Densidad (calculada)	1,391 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	0,206 mm ⁻¹
F(000)	424
Tamaño del cristal	0,220 x 0,100 x 0,030 mm ³
Intervalo de θ	1,862 – 23,254°
Intervalo de h, k, l	-9 ≤ h ≤ 9, -11 ≤ k ≤ 11, -13 ≤ l ≤ 13
Reflexiones medidas	14390
Reflexiones independientes	2705 [$R(\text{int}) = 0,0842$]
Datos / restricciones / parámetros	2705 / 0 / 254
Bondad del ajuste F^2	1,006
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0494$, $wR2 = 0,0937$
Índices R (para todos los datos)	$R1 = 0,0946$, $wR2 = 0,1093$

5.2 Síntesis de los compuestos ciclometalados

5.2.1 Método 1

En un tubo Radleys, se disuelve tetracloropaladato o tetracloroplatinato potásico en 3 cm³ de agua y a continuación se añaden 17 cm³ de etanol (Tabla 8). A la mezcla se le adiciona la cantidad estequiométrica de ligando y se deja reaccionar durante 24 h a 30 °C con agitación magnética. Pasado este tiempo, precipita un sólido amarillo que se separa por centrifugación, las aguas madres se llevan a sequedad dando lugar a un sólido pulverulento. Este método es válido para la síntesis de **1Pd**, **1Pt**, **2Pt** y **3Pd**.

Tabla 8: Cantidades utilizadas en la síntesis de los compuestos ciclometalados por el método 1.

Compuesto	Ligando		Sal metálica		Rendimiento
	mg	mmol	mg	mmol	
1Pd	38,5	0,10	30,2	0,09	62,02 %
1Pt	30,6	0,08	30,9	0,07	28,00 %
2Pt	40,4	0,09	36,1	0,08	28,99 %
3Pd	49,7	0,13	38,5	0,12	25,82 %

5.2.2 Método 2

En un tubo Radleys se añaden PdCl₂ y LiCl en una proporción molar 1:3 (Tabla 9), se realizan tres ciclos de vacío-nitrógeno y a continuación se añaden 20 cm³ de metanol previamente desoxigenado. La mezcla de reacción se deja en atmósfera inerte 4 h a temperatura ambiente y con agitación magnética hasta que alcanza una tonalidad rojiza. Una vez transcurrido ese tiempo se añade el ligando con un 10 % de exceso y se lleva a reflujo durante 1 h. Por último, se deja enfriar, una vez la disolución alcanza la temperatura ambiente, se le añade NaAcO (0,5 g por cada 0,07 g de sal de paladio) y se calienta a 30 °C durante 24 h. Pasado este tiempo se elimina el disolvente y se recristaliza en diclorometano/hexano obteniendo, en todos los casos, un sólido amarillo. Este método es válido para la síntesis de **1Pd**, **2Pd** y **4Pd**.

Tabla 9: Cantidades utilizadas en la síntesis de los compuestos ciclometalados por el método 2.

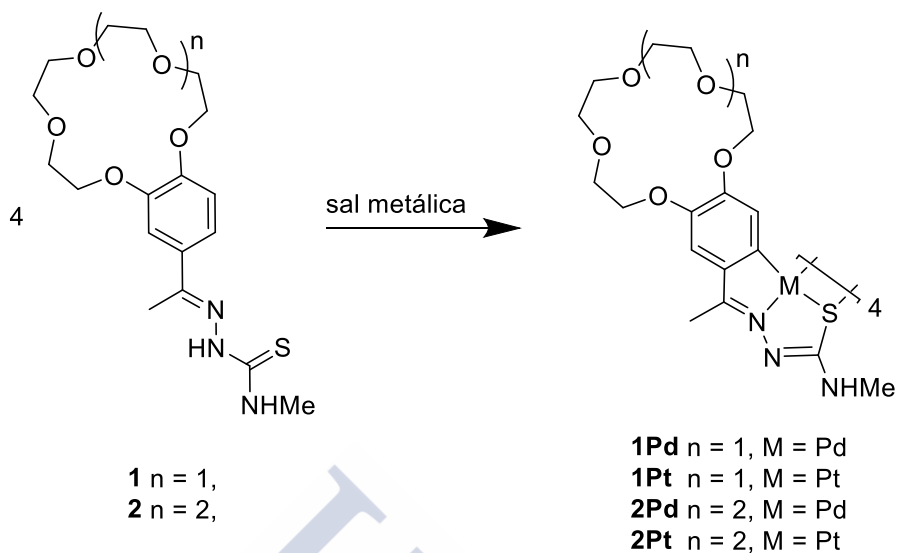
Compuesto	Ligando		PdCl ₂		LiCl		Rendimiento
	mg	mmol	mg	mmol	mg	mmol	
1Pd	46,3	0,12	19,8	0,11	14,2	0,34	84,93 %
2Pd	50,3	0,12	19,1	0,11	10,6	0,32	62,06 %
4Pd	98,6	0,27	41,0	0,23	27,6	0,65	75,42 %

5.2.3 Método 3

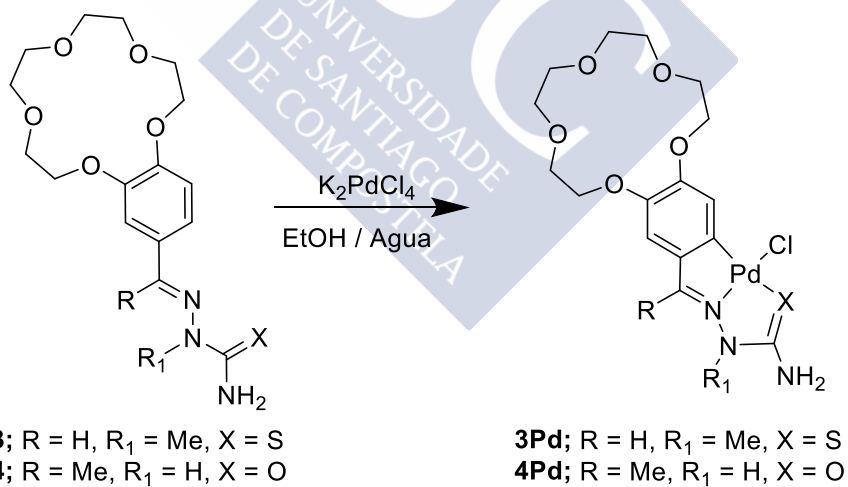
En un tubo Radleys se disuelve [Pt(DMSO)₂Cl₂] en 20 cm³ de metanol, a continuación, se le añade el ligando correspondiente en un exceso del 10 % (Tabla 10). La mezcla se lleva a reflujo durante 1 h y, una vez transcurrido ese tiempo, se baja la temperatura hasta 30 °C y se añade la cantidad estequiométrica de NaAcO dejando la mezcla reaccionar durante otras 24 h con agitación magnética. Pasado este tiempo se elimina el disolvente y se recristaliza en diclorometano/hexano, obteniendo en todos los casos, un sólido naranja. Este método es válido para la síntesis de **1Pt** y **2Pt**.

Tabla 10: Cantidades utilizadas en la síntesis de los compuestos ciclometalados por el método 3.

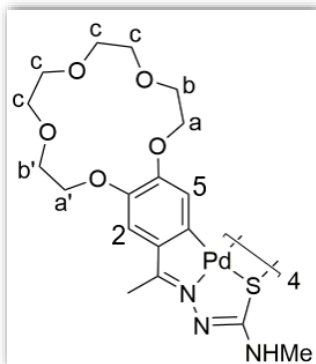
Compuesto	Ligando		[Pt(DMSO) ₂ Cl ₂]		NaAcO		Rendimiento
	mg	mmol	mg	mmol	mg	mmol	
1Pt	51,5	0,13	49,7	0,11	11,1	0,13	60,02 %
2Pt	50,7	0,12	44,4	0,11	9,6	0,12	62,89 %



Esquema 16: Síntesis de los compuestos **1Pd**, **1Pt**, **2Pd** y **2Pt**. La sal metálica puede ser: $\text{K}_2[\text{MCl}_4]$ ($M = \text{Pt}, \text{Pd}$), $\text{Li}_2[\text{PdCl}_4]$ o $[\text{Pt}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]$.



Esquema 17: Síntesis de los compuestos mononucleares **3Pd** y **4Pd**.

5.2.3.1 *Datos experimentales***[Pd{3,4-(C₈H₁₆O₅)C₆H₂C(Me)=NN=C(S)NHMe}]₄ (1Pd)**

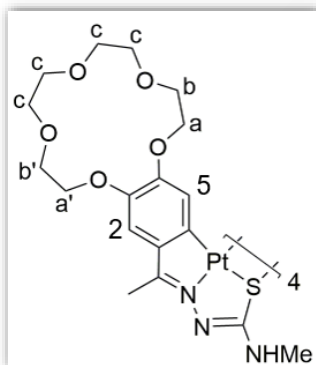
Sólido amarillo. Rendimiento: 84,93 %

Fórmula molecular: C₇₂H₁₀₀N₁₂O₂₀Pd₄S₄ (2007,56 g/mol).

AE: exp. C, 43,2; H, 5,0; N, 8,2; O, 15,6; S, 6,3 %, teórico C, 43,1; H, 5,0; N, 8,4; O, 15,9; S, 6,4 %

IR (cm⁻¹): 3412 ν(N-H), 1508 ν(C=N).

RMN de ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ/ppm): 6,99 (s, 4H, H₂), 6,32 (s, 4H, H₅), 4,14 (m, 16H, Ha, Ha'), 3,97 (m, 16H, Hb, Hb'), 3,73 (m, 32H, Hc), 2,89 (d, 12H, NHMe, ³J(MeNH) = 4,6 Hz), 1,94 (s, 12H, Me=CN).

[Pt{3,4-(C₈H₁₆O₅)C₆H₂C(Me)=NN=C(S)NHMe}]₄ (1Pt)

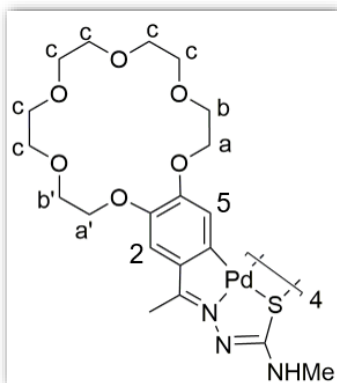
Sólido marrón. Rendimiento: 60,02 %

Fórmula molecular: C₇₂H₁₀₀N₁₂O₂₀Pt₄S₄ (2362,24 g/mol).

AE: exp. C, 36,7; H, 4,5; N, 6,9; O, 13,2; S, 5,4 %. teórico: C, 36,6; H, 4,3; N, 7,1; O, 13,6; S, 5,4 %.

IR (cm⁻¹): 3321 ν(N-H), 1512 ν(C=N).

RMN de ¹H: no fue posible su registro debido a la insolubilidad del compuesto en los disolventes deuterados habituales.

[Pd{3,4-(C₁₀H₂₀O₆)C₆H₂C(Me)=NN=C(S)NHMe}]₄ (2Pd)

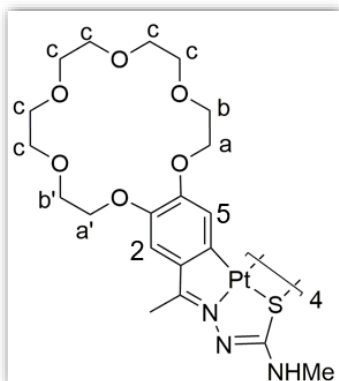
Sólido amarillo. Rendimiento: 62,06 %

Fórmula molecular: C₈₀H₁₁₆N₁₂O₂₄Pd₄S₄ (2183,80 g/mol)

AE: exp. C, 44,1; H, 5,4; N, 7,5; O, 17,7; S, 5,9 % teórico: C, 44,0; H, 5,4; N, 7,7; O, 17,6; S, 5,9 %.

IR (cm⁻¹): 3348 ν(N-H), 1538 ν(C=N).

RMN de ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ/ppm) 7,02 (s, 4H, H₂), 6,32 (s, 4H, H₅), 4,09 (m, 16H, Ha, Ha'), 3,90 (m, 16H, Hb, Hb'), 3,73 (m, 48H, Hc), 2,94 (d, 12H, NHMe, ³J(MeNH) = 4,4 Hz), 1,89 (s, 12H, Me=CN),

[Pt{3,4-(C₁₀H₂₀O₆)C₆H₂C(Me)=NN=C(S)NHMe}]₄ (2Pt)

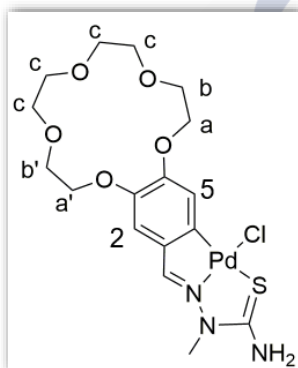
Sólido marrón. Rendimiento: 62.89 %

Fórmula molecular: C₈₀H₁₁₆N₁₂O₂₄Pt₄S₄ (2538,44 g/mol)

AE: exp. C, 37,8; H, 5,0; N, 6,6; O, 15,1; S, 5,0 %
teórico C, 37,9; H, 4,6; N, 6,6; O, 15,1; S, 5,1 %.

IR (cm⁻¹): 3333 ν(N-H), 1512 ν(C=N).

RMN de ¹H: no fue posible su registro debido a la insolubilidad del compuesto en los disolventes deuterados habituales.

[Pd{3,4-(C₈H₁₆O₅)C₆H₃C(H)=NN(Me)C(=S)NH₂}(Cl)] (3Pd)

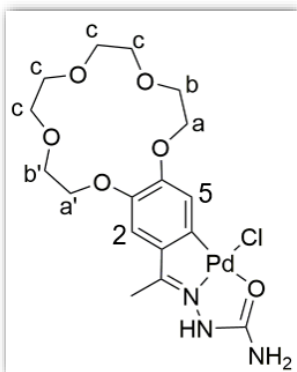
Sólido marrón. Rendimiento: 25,82 %

Fórmula molecular: C₁₇H₂₄ClN₃O₅PdS (524,33 g/mol).

AE: exp. C, 39,2; H, 4,3; N, 8,1; O, 15,4; S, 6,1 %
teórico C, 38,9; H, 4,6; N, 8,0; O, 15,3; S, 6,1 %.

IR (cm⁻¹): 2925 ν(N-H), 1597 δ(NH₂), 1510 ν(C=N), 851 ν(C=S), 384 ν(Pd-Cl).

RMN de ¹H: no fue posible su registro debido a la insolubilidad del compuesto en los disolventes deuterados habituales.

[Pd{3,4-(C₈H₁₆O₅)C₆H₂C(Me)=NN(H)=C(S)NH₂}(Cl)] (4Pd)

Sólido marrón. Rendimiento: 75,42 %.

Fórmula molecular: C₁₇H₂₄ClN₃O₆Pd (508,23 g/mol)

AE: exp. C, 40,2; H, 4,6; N, 8,4; O, 18,8 %
teórico C, 40,2; H, 4,8; N, 8,3; O, 18,9 %.

IR (cm⁻¹): 2928 ν(N-H), 1612 δ(NH₂), 1582 ν(C=N), 1620 ν(C=O), 339 ν(Pd-Cl).

RMN de ¹H: no fue posible su registro debido a la insolubilidad del compuesto en los disolventes deuterados habituales.

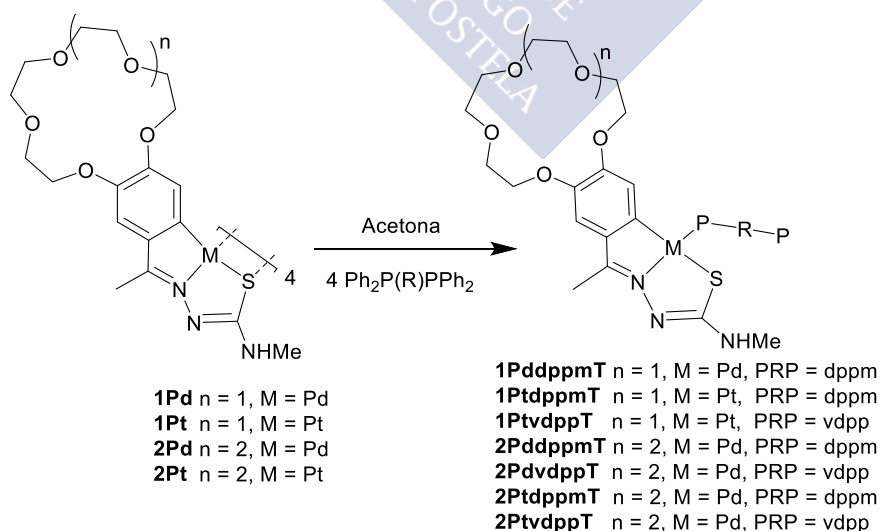
5.3 Síntesis de los compuestos ciclometalados con ligandos difosfina de cadena corta

5.3.1 Síntesis de compuestos dinucleares con ligando difosfina monodentada

En un tubo Radleys se añade el compuesto ciclometalado (Tabla 11) en 7 cm³ de acetona y se forma una suspensión sobre la cual se añade la difosfina correspondiente en relación molar 1:4. La mezcla se deja reaccionando con agitación magnética a 50 °C durante 8 h. Pasado ese tiempo, se elimina el disolvente y se recrystaliza en diclorometano/hexano obteniéndose sólidos coloreados que varían según la difosfina y el metal entre amarillo y rojo.

Tabla 11: Cantidades utilizadas en la síntesis de los derivados con ligando difosfina monodentada.

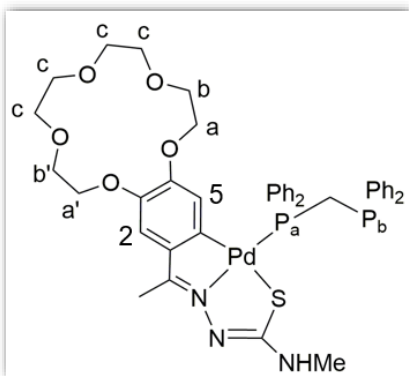
Compuesto	Fosfina		Compuesto ciclometalado		Rendimiento
	mg	mmol	mg	mmol	
1PddppmT	15,9	0,05	20,0	$9,96 \times 10^{-3}$	87,77 %
1PtdppmT	25,6	0,07	39,1	0,02	71,02 %
1PtvdppT	23,9	0,04	16,0	0,01	70,15 %
2PddppmT	11,8	0,03	15,0	$7,05 \times 10^{-3}$	76,23 %
2PdvdppT	5,0	0,03	13,5	$6,34 \times 10^{-3}$	62,35 %
2PtdppmT	18,5	0,05	31,2	0,01	48,87 %
2PtvdppT	13,4	0,03	20,7	$8,3 \times 10^{-3}$	66,99 %



Esquema 18: síntesis de los derivados con el ligando difosfina.

5.3.2 Datos experimentales

[Pd{3,4-(C₈H₁₆O₅)C₆H₂C(Me)=NN=C(S)NHMe}(Ph₂PCH₂PPh₂-P)] (1PddppmT)



Sólido amarillo. Rendimiento: 87,77 %

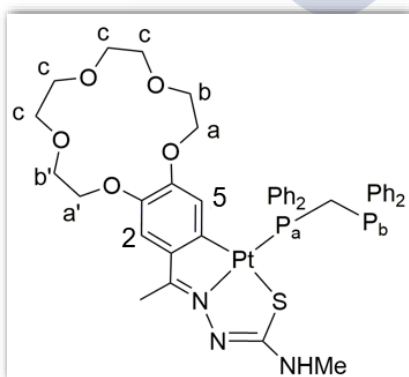
Fórmula molecular: C₄₃H₄₇N₃O₅P₂PdS (886,29 g/mol).

IR (cm⁻¹): 3333 v(N-H), 1518 v(C=N).

RMN de ¹H (400 MHz, Acetona-d₆, δ/ppm): 7,87-7,09 (m, 20H, 4 x Ph), 6,68 (s, 1H, H₂), 5,80 (s, 1H, H₅), 3,95 (m, 2H, Ha'), 3,70 (m, 2H, Hb'), 3,54 (m, 8H, Hc), 3,42 (m, 2H, Hb), 3,11 (m, 2H, Ha), 2,91 (d, 3H, NHMe, ³J (MeNH) = 4,7 Hz), 2,80 (m, 2H, PCH₂P), 2,25 (s, 3H, MeC=N).

³¹P-{¹H} RMN (400 MHz, Acetona-d₆, δ/ppm): 30,27 (d, P_a, ²J (P_aP_b) = 69,3 Hz), -22,17 (d, P_b).

[Pt{3,4-(C₈H₁₆O₅)C₆H₂C(Me)=NN=C(S)NHMe}(Ph₂PCH₂PPh₂-P)] (1PtddppmT)



Sólido rojo. Rendimiento: 71,02 %.

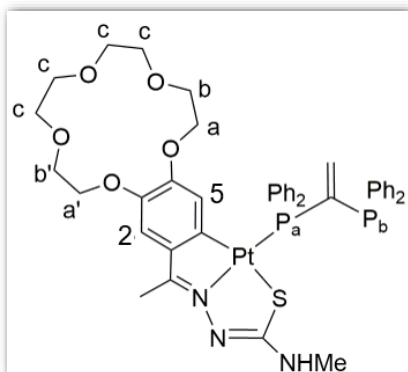
Fórmula molecular: C₄₃H₄₇N₃O₅P₂PtS (974,96 g/mol)

IR (cm⁻¹): 3327 v(N-H), 1516 v(C=N).

RMN de ¹H (500 MHz, Acetona-d₆, δ/ppm): 7,47 – 7,3, (m, 20H, 4 x Ph) 6,75 (s, 1H, H₂), 5,91 (s, 1H, H₅), 4,19 (m, 2H, Ha'), 3,89 (m, 2H, Hb'), 3,72 (m, 8H, Hc), 3,66 (m, 2H, Hb), 3,56 (m, 2H, Ha), 3,13 (m, 3H, NHMe), 3,04 (m, 2H, PCH₂P), 2,83 (s, 3H, MeC=N).

³¹P-{¹H} RMN (500 MHz, Acetona-d₆, δ/ppm): 34,49 (d, P_a, ²J (P_aP_b) = 84,1 Hz), -28,39 (d, P_b).

[Pt{3,4-(C₈H₁₆O₅)C₆H₂C(Me)=NN=C(S)NHMe}(Ph₂PC=CH₂PPh₂-P)] (1PtvdppT)



Sólido rojo. Rendimiento: 70,15 %.

Fórmula molecular: C₄₄H₄₇N₃O₅P₂PtS (986,97 g/mol).

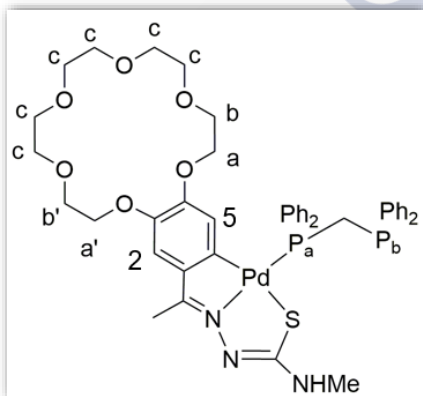
IR (cm⁻¹): 3344 ν(N-H), 1515 ν(C=N).

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃, δ/ppm): 7,72 – 7,33 (m, 20H, 4 x Ph), 6,63 (s, 1H, H₂), 5,73 (m, 2H, PC=CH₂), 5,73 (s, ³J_{satélites}(H₅Pt) = 45,1 Hz, 1H, H₅), 4,02 (m, 2H, Ha'), 3,82 (m, 2H, Hb'), 3,63 (m, 8H, Hc), 3,40 (m, 2H, Hb), 3,12 (m, 3H, NHMe), 2,91 (m, 2H, Ha), 2,60 (s, 3H, MeC=N).

MeC=N).

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃, δ/ppm): 27,67 (d, P_a, ²J(P_aP_b) = 95,8 Hz, ¹J_{satélites}(PPt) = 4113,9 Hz), -9,72 (d, P_b).

[Pd{3,4-(C₁₀H₂₀O₆)C₆H₂C(Me)=NN=C(S)NHMe}(Ph₂PCH₂PPh₂-P)] (2PdppmT)



Sólido amarillo. Rendimiento: 76,23 %.

Fórmula molecular: C₄₅H₂₁N₃O₆P₂PdS (930,35 g/mol).

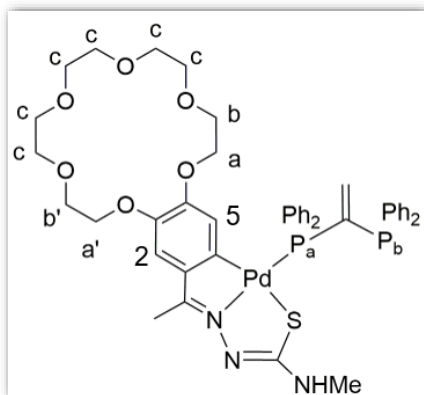
IR (cm⁻¹): 3344 ν(N-H), 1508 ν(C=N).

RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm): 7,82 – 7,33 (m, 20H, 4 x Ph), 6,60 (s, 1H, H₂), 5,75 (d, 1H, H₅, ⁴J(H₅P_a) = 3,3 Hz), 4,05 (m, 2H, Ha'), 3,85 (m, 2H, Hb'), 3,64 (m, 12H, Hc), 3,45 (m, 2H, Hb), 3,10 (m, 2H, Ha), 2,97 (d, 3H, NHMe, ³J(MeNH) = 4,6 Hz), 2,91 (m, 2H, PCH₂P), 2,28 (s, 3H, MeC=N).

MeC=N).

RMN de ³¹P-{¹H} (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm): δ 28,98 (d, P_a, ²J(P_aP_b) = 69,9 Hz), -23,45 (d, P_b).

[Pd{3,4-(C₁₀H₂₀O₆)C₆H₂C(Me)=NN=C(S)NHMe}(Ph₂PC=CH₂PPh₂-P)] (2PdvdppT)



Sólido amarillo. Rendimiento: 62,35 %

Formula molecular: C₄₆H₂₁N₃O₆P₂PdS (942,36 g/mol)

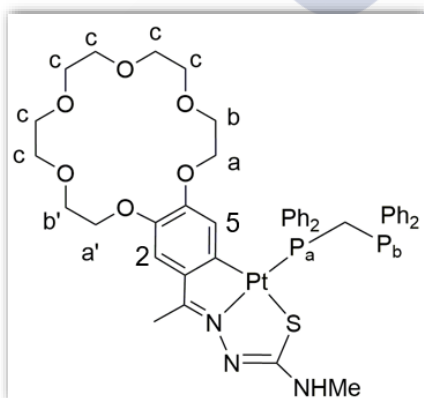
IR (cm⁻¹): 3362,28 ν(N-H), 1507,10 ν(C=N).

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃, δ/ppm): 7,33 – 7,14 (m, 20H, 4 x Ph), 6,42 (m, 2H, C=CH₂), 5,72 (s, 1H, H₂), 4,67 (d, 1H, H₅, ⁴J(H₅P_a) = 4,8 Hz), 4,07 (m, 2H, Ha'), 3,84 (m, 2H, Hb'), 3,66 (m, 12H, Hc), 3,53 (m, 2H, Hb), 3,34 (m, 2H,

Ha), 2,97 (m, 3H, NHMe), 2,36 (s, 3H, MeC=N).

RMN de ³¹P-{¹H} (400 MHz, CDCl₃, δ/ppm): 46,79 (d, P_a, ²J(P_aP_b) = 84,1 Hz), -8,22 (d, P_b).

[Pt{3,4-(C₁₀H₂₀O₆)C₆H₂C(Me)=NN=C(S)NHMe}(Ph₂PCH₂PPh₂-P)] (2PtddppmT)



Sólido rojo. Rendimiento: 48,87 %

Fórmula molecular: C₄₅H₂₁N₃O₆P₂PtS (1019,01 g/mol).

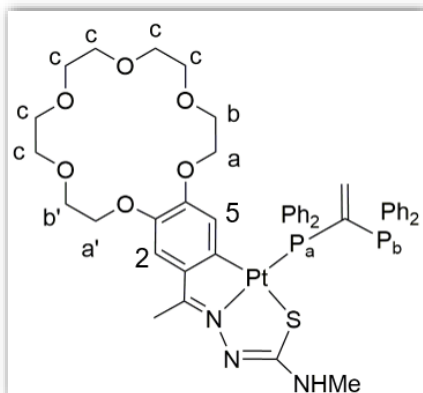
IR (cm⁻¹): 3050,83 ν(N-H), 1514,81 ν(C=N).

RMN de ¹H (500 MHz, Acetona-*d*₆, δ/ppm): 8,16 – 7,86 (m, 20H, 4 x Ph), 6,80 (s, 1H, H₂), 5,91 (s, ¹J_{satélites}(H₅Pt) = 48,3 Hz 1H, H₅), 3,92 (m, 2H, Ha'), 3,76 (m, 2H, Hb'), 3,65 (m, 12H, Hc), 3,61 (m, 2H, Hb), 3,54 (m, 2H, Ha), 3,05 (s, 3H,

MeC=N), 2,86 (m, 2H, PCH₂P), 2,55 (d, 3H, NHMe, ³J(MeNH) = 3,0 Hz).

RMN de ³¹P-{¹H} (500 MHz, Acetona-*d*₆, δ/ppm): 14,55 (d, P_a, ²J(P_aP_b) = 79,6 Hz), -22,09 (d, P_b).

[Pt{3,4-(C₁₀H₂₀O₆)C₆H₂C(Me)=NN=C(S)NHMe}(Ph₂PC=CH₂PPh₂-P)] (2PtvdppT)



Sólido rojizo. Rendimiento: 66,99 %

Fórmula molecular: C₄₆H₂₁N₃O₆P₂PtS (1031,02 g/mol).

IR (cm⁻¹): 3051,80 ν(N-H), 1512,88 ν(C=N).

RMN de ¹H (400 MHz, Acetona-*d*₆, δ/ppm): 8,34 – 8,00 (m, 20H, 4 x Ph), 6,90 (s, 1H, H₂), 6,37 (m, 2H, C=CH₂, N = 31,9 Hz), 5,89 (s, 1H, H₅), 3,92 (m, 2H, Ha'), 3,75 (m, 2H, Hb), 3,60 (m, 12H, Hc), 3,53 (m, 2H, Hb), 3,39 (m, 2H, Ha), 3,13 (m,

3H, MeC=N), 3,09 (d, 3H, NHMe, ³J(MeNH) = 3,7 Hz).

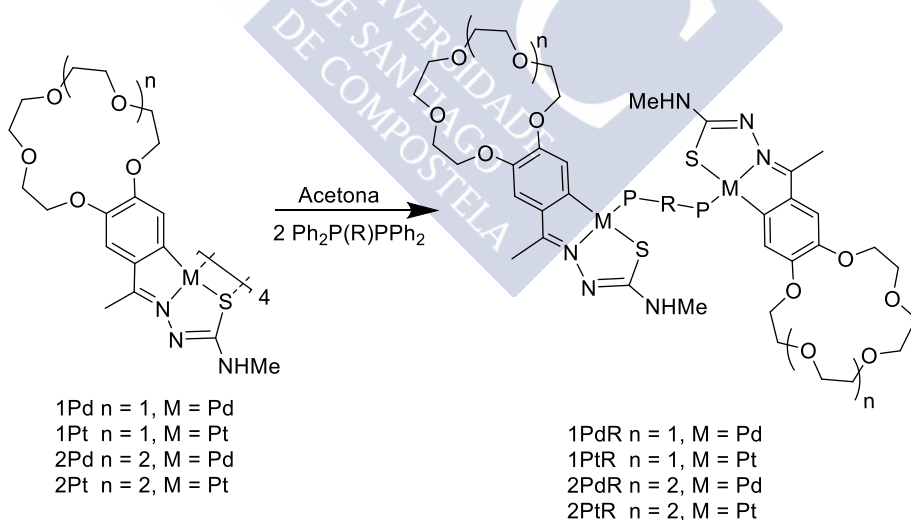
RMN de ³¹P-{¹H} (400 MHz, Acetona-*d*₆, δ/ppm): 30,23 (d, P_a, ²J(P_aP_b) = 94,0 Hz), -10,01 (d, P_b).

5.3.3 Síntesis de compuestos dinucleares con ligando difosfina bidentada puente

El proceso de síntesis es análogo al del apartado anterior usando una relación molar 1:2 compuesto ciclometalado:difosfina y un tiempo de reacción de 24 h.

Tabla 12: Cantidades utilizadas en la síntesis de los derivados con ligando difosfina actuando como ligando bidentado. No ha sido posible calcular los rendimientos para **1Pdppm** y **1Ptppm**, al aparecer como impurezas.

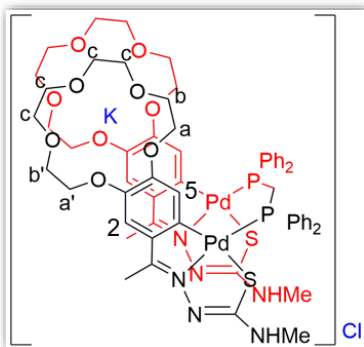
Compuesto	Fosfina		Compuesto ciclometalado		Rendimiento
	mg	mmol	mg	mmol	
1PdppmS	17,0	0,05	46,0	0,02	74,59 %
1PdppmP	13,0	0,03	35,0	0,02	-
1PtppmS	6,5	0,02	20,0	$8,47 \times 10^{-3}$	65,29 %
1PtppmP	25,6	0,07	39,1	0,02	-
1Ptvdpp	4,7	0,01	14,1	$5,97 \times 10^{-3}$	46,52 %
2Pdppm	7,2	0,02	20,1	$9,40 \times 10^{-3}$	49,32 %
2Pdvdpp	27,0	0,07	72,0	0,03	67,54 %
2PtppmP	9,1	0,02	29,3	0,01	59,63 %
2Ptvdpp	6,4	0,02	20,0	$8,32 \times 10^{-3}$	50,44 %



Esquema 19: Síntesis de los derivados con el ligando difosfina actuando como bidentado puente.

5.3.4 Datos experimentales

[K-[Pd{3,4-(C₈H₁₆O₅)C₆H₃C(Me)=NN=C(S)NHMe}]₂(μ-dppm)][Cl] (1PddppmS)



Sólido naranja. Rendimiento: 74,59 %

Fórmula molecular: C₆₁H₇₂ClKN₆O₁₀P₁Pd₂S₂
(1477,79 g/mol)

AE: exp. C, 50,2; H, 5,0; N, 5,3; S, 4,3 %, teórico C, 50,1; H, 5,0; N, 5,7; S, 4,4 %

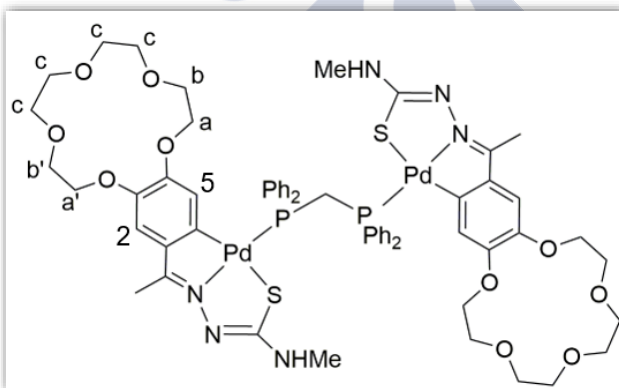
IR (cm⁻¹): 3364 ν(N-H), 1508 ν(C=N).

RMN de ¹H (400 MHz, Acetona-d₆, δ/ppm): 7,81 – 7,06 (m, 20H, Ph), 6,58 (s, 2H, H₂), 5,69 (d, 2H, H₅, ⁴J(H₅P) = 3,4 Hz), 3,86 (m, 4H, Ha'), 3,63 (m, 4H, Hb'), 3,46 (m, 16H, Hc), 3,31 (m,

4H, Hb), 3,00 (m, 4H, Ha), 2,87 (d, 6H, NHMe, ³J(MeNH) = 4,7 Hz), 2,8 (m, 2H, PCH₂P), 2,14 (s, 6H, MeC=N).

RMN de ³¹P-{¹H} (400 MHz, Acetona-d₆, δ/ppm): 29,78 (s, dppm).

[[Pd{3,4-(C₈H₁₆O₅)C₆H₃C(Me)=NN=C(S)NHMe}]₂(μ-dppm)] (1PddppmP)



Fórmula molecular: C₆₁H₇₂N₆O₁₀P₁Pd₂S₂ (1403,24 g/mol).

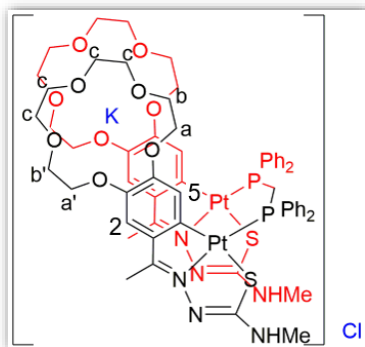
IR (cm⁻¹): 3364 ν(N-H), 1508 ν(C=N).

RMN de ¹H (400 MHz, Acetona-d₆, δ/ppm): 7,81 – 7,06 (m, 20H, Ph), 6,68 (s, 2H, H₂), 5,80 (s, 2H, H₅), 3,98 (m, 4H, Ha'), 3,73 (m, 4H, Hb'), 3,57 (m, 16H, Hc), 3,52 (m, 4H, Hb), 3,43 (m, 4H, Ha), 2,91 (d, 6H, NHMe, ³J(MeNH) = 4,8 Hz), 2,81 (m, 2H, PCH₂P), 2,49 (s, 6H, MeC=N).

RMN de ³¹P-{¹H} (400 MHz, Acetona-d₆, δ/ppm): 25,15 (s, dppm).

Los datos análisis elemental no se han podido obtener, la disposición puente (1PddppmP) sólo aparece como una impureza de la forma “sándwich” (1PddppmS) y éstas se distinguen por RMN de ³¹P.

[K-[Pt{3,4-(C₈H₁₆O₅)C₆H₃C(Me)=NN=C(S)NHMe}]₂(μ-dppm)][Cl] (1PtdppmS)



Sólido rojo. Rendimiento: 65,29 %.

Fórmula molecular: C₆₁H₇₂ClKN₆O₁₀P₂Pt₂S₂
(1640,06 g/mol)

AE: exp. C, 44,5; H, 4,3; N, 5,0; O, 9,9; S, 3,9
% teórico C, 44,7; H, 4,4; N, 5,1; O, 9,8; S, 3,9 %.

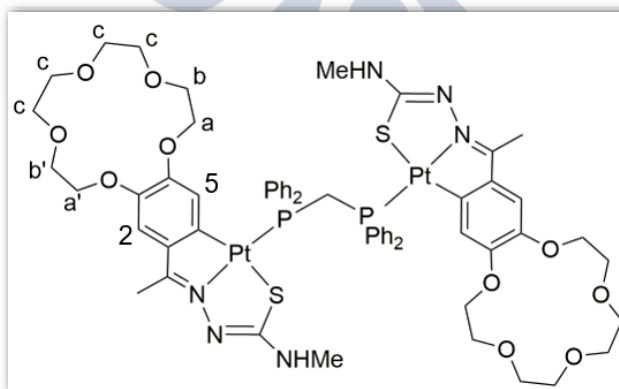
IR (cm⁻¹): 3325 ν(N-H), 1517 ν(C=N).

RMN de ¹H (500 MHz, Acetona-d₆, δ/ppm):
7,98 (m, 8H, Phm), 7,70 (m, 12H, Php, Pho),
6,75 (s, 2H, H2), 5,91 (s, ³J_{satélites}(H5Pt) = 51,6

Hz, 2H, H5), 4,04 (m, 4H, Ha'), 3,79 (m, 4H, Hb'), 3,62 (m, 16H, Hc), 3,50 (m, 4H, Hb), 3,20 (m, 4H, Ha), 3,17 (d, 6H, NHMe, ³J(MeNH) = 4,5 Hz), 3,04 (m, 2H, PCH₂P), 2,83 (s, 6H, MeC=N).

RMN de ³¹P-{¹H} (500 MHz, Acetona-d₆, δ/ppm): 30,91 (s, dppm).

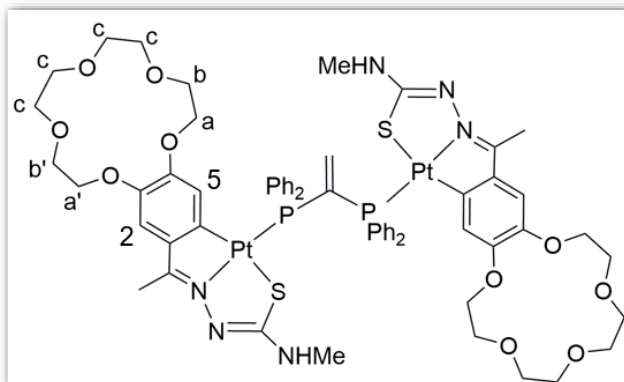
[[Pt{3,4-(C₈H₁₆O₅)C₆H₃C(Me)=NN=C(S)NHMe}]₂(μ-dppm)] (1PtdppmP)



RMN de ³¹P-{¹H} (400 MHz, CDCl₃, δ/ppm): 10,20 (s, dppm).

Esta especie aparece como una impureza tanto de **1PtdppmS** como de **1PtdppmT**, su identificación se lleva a cabo por RMN de ³¹P, puesto que las señales en el RMN de ¹H y de IR son muy similares a las otras dos especies.

[[Pt{3,4-(C₈H₁₆O₅)C₆H₃C(Me)=NN=C(S)NHMe}]₂(μ-vdpp)] (1PtvdppP)



Fórmula molecular: C₆₂H₇₃N₆O₁₀P₂Pt₂S₂ (1578,53 g/mol).

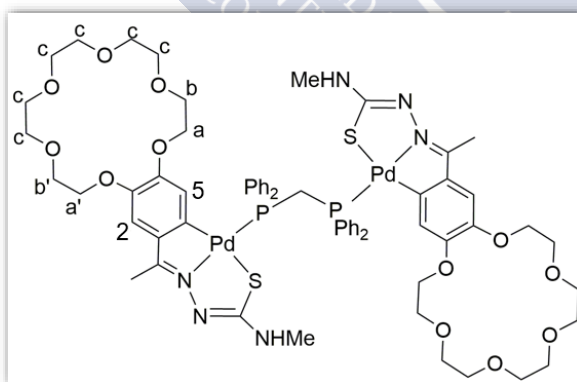
AE: exp. C, 47,2; H, 4,6; N, 5,2; O, 10,1; S, 4,0 %; teórico C, 47,2; H, 4,7; N, 5,3; O, 10,1; S, 4,1 %

IR (cm⁻¹): 2866 ν(N-H), 1517 ν(C=N).

RMN de ¹H (400 MHz, Acetona-d₆, δ/ppm): 7,86 (m, 8H, Phm), 7,60 (m, 4H, Php), 7,38 (m, 8H, Pho), 6,62 (2H, H₂), 6,21 (m, 2H, C=CH₂), 5,66 (d, 2H, H₅, ⁴J(H₅P) = 2,0 Hz), 4,02 (m, 4H, Ha'), 3,81 (m, 4H, Hb'), 3,66 (m, 16H, Hc), 3,58 (m, 4H, Hb), 3,42 (m, 4H, Ha), 3,13 (d, 6H, NHMe, ³J(MeNH) = 4,8 Hz), 2,61 (d, 6H, MeC=N).

RMN de ³¹P-{¹H} (400 MHz, Acetona-d₆, δ/ppm): 33,64 (s, vdpp).

[[Pd{3,4-(C₁₀H₂₀O₆)C₆H₂C(Me)=NN=C(S)NHMe}]₂(μ-dppm)] (2PdppmP)



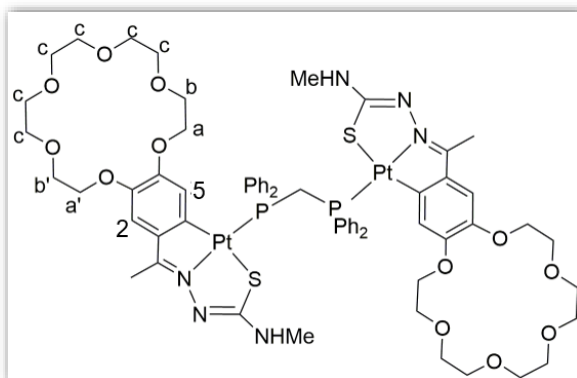
Sólido amarillo. Rendimiento: 49,32 %.

Fórmula molecular: C₆₅H₈₁N₆O₁₂P₂Pd₂S₂ (1477,30 g/mol).

AE: exp. C, 52,9; H, 5,5; N, 5,6; O, 13,2; S, 4,4 %; teórico: C, 52,8; H, 5,5; N, 5,7; O, 13,0; S, 4,3 %.

IR (cm⁻¹): 3355 ν(N-H), 1510 ν(C=N).

$[[\text{Pt}\{3,4-(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6)\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{Me})=\text{NN}=\text{C}(\text{S})\text{NHMe}\}]_2(\mu\text{-dppm})] \text{ (2PtddppmP)}$



Sólido rojo. Rendimiento: 59,63 %.

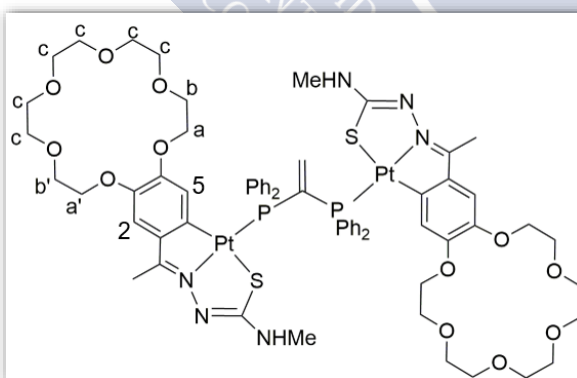
Fórmula molecular: $\text{C}_{65}\text{H}_{81}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Pt}_2\text{S}_2$ (1654,63 g/mol).

IR (cm^{-1}): 3369 $\nu(\text{N-H})$, 1514 $\nu(\text{C}=\text{N})$.

RMN ^1H (400 MHz, Acetona- d_6 , δ/ppm): 8,14 (m, 8H, Phm), 7,98 (m, 4H, Php), 7,60 (m, 8H, Ho), 6,61 (s, 2H, H2), 5,78 (s, 2H, H5), 4,20 (m, 4H, Ha'), 3,93 (m, 4H, Hb'), 3,70 (m, 24H, Hc), 3,54 (m, 4H, Hb), 3,26 (m, 4H, Ha), 3,11 (m, 6H, NHMe), 3,00 (m, 4H, PCH₂P), 2,54 (s, 6H, MeC=N).

RMN de ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ (400 MHz, Acetona- d_6 , δ/ppm): 14,20 (s, $^1J_{\text{satélites}}(\text{PPt}) = 4074,2$ Hz dppm).

$[[\text{Pt}\{3,4-(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6)\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{Me})=\text{NN}=\text{C}(\text{S})\text{NHMe}\}]_2(\mu\text{-vdpp})] \text{ (2PtvdppP)}$



Sólido naranja. Rendimiento: 50,44 %.

Fórmula molecular: $\text{C}_{66}\text{H}_{81}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Pt}_2\text{S}_2$ (1666,64 g/mol).

AE: exp. C, 47,3; H, 4,8; N, 5,2; O, 11,4; S, 4,0 teórico C, 47,6; H, 4,9; N, 5,0; O, 11,5; S, 3,8 %

IR (cm^{-1}): 3342 $\nu(\text{N-H})$, 1515 $\nu(\text{C}=\text{N})$.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 7,82 (m, 8H, Phm), 7,56 (m, 4H, Php), 7,36 (m, 8H, Pho), 6,58 (s, 2H, H₂), 6,14 (m, 2H, C=CH₂), 5,70 (s, $^3J_{\text{satélites}}(\text{H5Pt}) = 43,8$ Hz 2H, H5), 4,02 (m, 4H, Ha'), 3,82 (m, 4H, Hb'), 3,61 (m, 24H, Hc), 3,34 (m, 4H, Hb), 3,10 (m, 6H, NHMe), 2,91 (m, 4H, Ha), 2,58 (s, 6H, MeC=N).

RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 28,15 (s, vdpp).

Tabla 13: Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para el compuesto **1PddppmS**.

Fórmula Empírica	$\text{C}_{61} \text{H}_{72} \text{Cl K N}_6 \text{O}_{11} \text{P}_2 \text{Pd}_2 \text{S}_2$	
Masa molecular	1478,66 g/mol	
Temperatura	100(2) K	
Longitud de onda	0,71069 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	$P\bar{1}$	
Dimensiones de la celda unidad	$a = 12,781(5)$ Å	$\alpha = 104,337(5)^\circ$
	$b = 16,173(5)$ Å	$\beta = 94,315(5)^\circ$
	$c = 16,594(5)$ Å	$\gamma = 95,141(5)^\circ$
Volumen	3293,0(19) Å ³	
Z	2	
Densidad (calculada)	1,491 Mg/m ³	
Coeficiente de absorción	0,823 mm ⁻¹	
F(000)	1516	
Tamaño del cristal	0,18 x 0,17 x 0,08 mm ³	
Intervalo de θ	1,31 – 28,28°	
Intervalo de h, k, l	-17 ≤ h ≤ 17, -21 ≤ k ≤ 21, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflexiones medidas	84819	
Reflexiones independientes	16307 [$R(\text{int}) = 0,0772$]	
Datos / restricciones / parámetros	16307 / 0 / 792	
Bondad del ajuste F^2	0,984	
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0617$, $wR2 = 0,1630$	
Índices R (para todos los datos)	$R1 = 0,0845$, $wR2 = 0,1773$	

Tabla 14: Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para el compuesto **1Pt₄dppmS**.

Fórmula Empírica	$C_{125} H_{145} Cl_2 K_2 N_{12} O_{26} P_4 Pt_4 S_4$	
Masa molecular	3413,10 g/mol	
Temperatura	293(2) K	
Longitud de onda	0,71073 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	$P\bar{1}$	
Dimensiones de la celda unidad	$a = 15,735(3) \text{ Å}$	$\alpha = 91,80(3)^\circ$,
	$b = 18,664(4) \text{ Å}$	$\beta = 91,99(3)^\circ$,
	$c = 25,922(5) \text{ Å}$	$\gamma = 100,35(3)^\circ$,
Volumen	7479(3) Å ³	
Z	2	
Densidad (calculada)	1,516 Mg/m ³	
Coeficiente de absorción	3,986 mm ⁻¹	
F(000)	3390	
Tamaño del cristal	0,600 x 0,110 x 0,090 mm ³	
Intervalo de θ	1,506 – 26,528°,	
Intervalo de h, k, l	-19 ≤ h ≤ 18, -11 ≤ k ≤ 22, -32 ≤ l ≤ 32	
Reflexiones medidas	49871	
Reflexiones independientes	28927 [$R(\text{int}) = 0,0839$]	
Datos / restricciones / parámetros	28927 / 791 / 1582	
Bondad del ajuste F^2	1,028	
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0910$, $wR2 = 0,2250$	
Índices R (para todos los datos)	$R1 = 0,1941$, $wR2 = 0,2849$	

Tabla 15: Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para el compuesto **1PtvdppP**

Fórmula Empírica	$C_{32} H_{37} N_3 O_5 P Pt S$	
Masa molecular	801,76 g/mol	
Temperatura	293(2) K	
Longitud de onda	0,71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	$P2_1/c$	
Dimensiones de la celda unidad	$a = 13,940(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 9,2137(18)$ Å	$\beta = 97,54(3)^\circ$
	$c = 23,745(5)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	3023,4(11) Å ³	
Z	4	
Densidad (calculada)	0,440 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	1,202 mm ⁻¹	
F(000)	1568	
Tamaño del cristal	0,17 x 0,15 x 0,05 mm ³	
Intervalo de θ	1,473 – 24,999°	
Intervalo de h, k, l	$-16 \leq h \leq 16, 0 \leq k \leq 10, -28 \leq l \leq 28$	
Reflexiones medidas	34316	
Reflexiones independientes	34316 [$R(int) = 0,0578$]	
Datos / restricciones / parámetros	34316 / 222 / 398	
Bondad del ajuste F^2	1,042	
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0481, wR2 = 0,1133$	
Índices R (para todos los datos)	$R1 = 0,0672, wR2 = 0,1258$	

5.4 Síntesis de compuestos dinucleares con ligandos difosfina de cadena larga

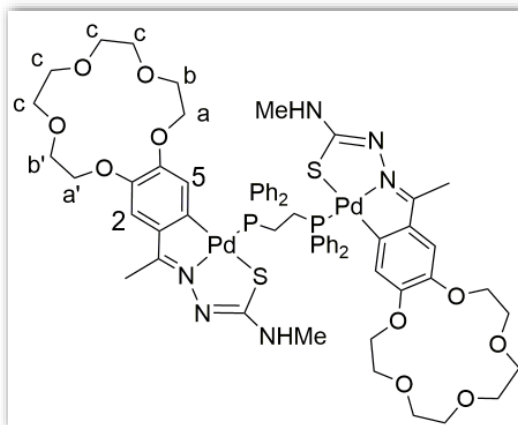
En el caso de usar difosfinas de cadena larga, por regla general, estas siempre se unirán al compuesto ciclometalado en la forma puente. La síntesis es igual a la indicada en el apartado anterior para las difosfinas de cadena corta cuando actúan como ligandos puente.

Tabla 16: Cantidades utilizadas en la síntesis de los derivados con ligando difosfina de cadena larga actuando como ligando bidentado puente.

Compuesto	Fosfina		Compuesto ciclometalado		Rendimiento
	mg	mmol	mg	mmol	
1Pddppe	6,5	0,02	15,9	$7,92 \times 10^{-3}$	72,35 %
1Pddppp	16,8	0,04	41,0	0,02	75,36 %
1Pddppb	6,2	0,01	13,6	$6,77 \times 10^{-3}$	73,59 %
1Pddppf	6,2	0,01	10,0	$4,98 \times 10^{-3}$	57,89 %
1Ptdppe	4,8	0,01	15,0	$6,34 \times 10^{-3}$	49,85 %
1Ptdppp	7,1	0,02	17,2	$7,28 \times 10^{-3}$	73,26 %
1Ptdppb	3,9	$9,14 \times 10^{-3}$	10,0	$4,23 \times 10^{-3}$	35,86 %
1Ptdppf	9,9	0,02	20,2	$8,55 \times 10^{-3}$	87,60 %
2Pddppe	6,0	0,02	13,9	$6,53 \times 10^{-3}$	87,30 %
2Pddppp	6,7	0,02	14,7	$6,91 \times 10^{-3}$	55,36 %
2Pddppb	6,0	0,01	14,9	$7,00 \times 10^{-3}$	94,04 %
2Pddppf	29,0	0,05	50,0	0,02	38,77 %
2Ptdppe	6,4	0,02	15,2	$6,11 \times 10^{-3}$	88,28 %
2Ptdppp	5,4	0,01	15,6	$6,27 \times 10^{-3}$	78,52 %
2Ptdppb	6,0	0,01	14,5	$5,83 \times 10^{-3}$	96,06 %
2Ptdppf	8,5	0,02	19,0	$7,64 \times 10^{-3}$	65,89 %

5.4.1 Datos experimentales:

$[[\text{Pd}\{3,4-(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_6)\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{Me})=\text{NN}=\text{C}(\text{S})\text{NHMe}\}]_2(\mu\text{-dppe})]$ (1Pddppe)



Sólido amarillo. Rendimiento: 72,35 %.

Fórmula molecular: $\text{C}_{62}\text{H}_{74}\text{N}_6\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Pd}_2\text{S}_2$ (1402,21 g/mol).

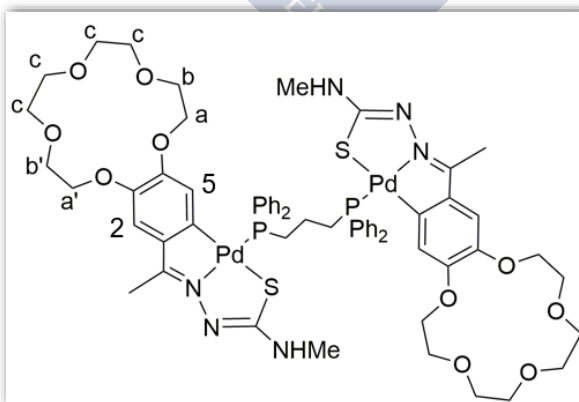
AE: exp. C, 53,1; H, 5,5; N, 5,8; O, 11,4; S, 4,6 teórico C, 53,1; H, 5,3; N, 6,0; O, 11,4; S, 4,6 %.

IR (cm^{-1}): 3361 $\nu(\text{N-H})$, 1509 $\nu(\text{C=N})$.

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 7,73 (m, 8H, Pho), 7,38 (m, 4H, Php), 7,30 (m, 8H, Phm), 6,67 (s, 2H, H2), 5,74 (s, 2H, H5), 4,05 (m, 4H, Ha'), 3,86 (m, 4H, Hb'), 3,67 (m, 16H, Hc), 3,48 (m, 4H, Hb), 3,04 (m, 4H, Ha), 2,97 (d, 6H, NHMe, $^3J(\text{MeNH}) = 4,8 \text{ Hz}$), 2,79 (s, 6H, MeC=N), 2,33 (sa, 4H, 2 x PCH_2).

RMN de ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 35,60 (s, dppe).

$[[\text{Pd}\{3,4-(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_6)\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{Me})=\text{NN}=\text{C}(\text{S})\text{NHMe}\}]_2(\mu\text{-dppp})]$ (1Pddppp)



Sólido amarillo. Rendimiento: 75,36 %.

Fórmula molecular: $\text{C}_{63}\text{H}_{76}\text{N}_6\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Pd}_2\text{S}_2$ (1416,24 g/mol).

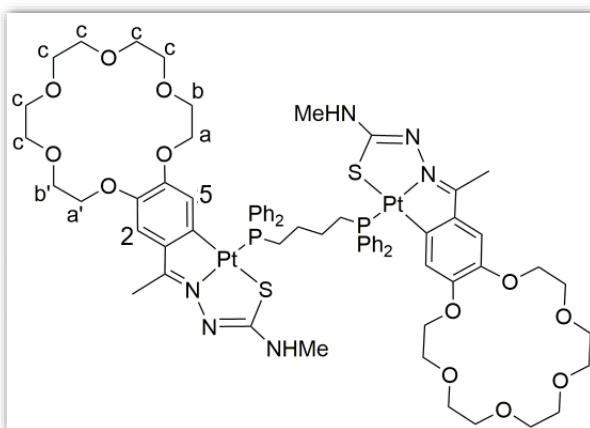
AE: exp. C, 53,32; H, 5,26; N, 5,84; O, 11,70; S, 4,79 % teórico C, 53,43; H, 5,41; N, 5,93; O, 11,30; S, 4,53 %.

IR (cm⁻¹): 3359 v(N-H), 1507 v(C=N).

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃, δ/ppm): 7,68 (m, 8H, Phm), 7,48 (m, 4H, Php), 7,42 (m, 8H, Pho), 6,67 (s, 2H, H2), 5,82 (s, 2H, H5), 4,03 (m, 4H, Hb'), 3,82 (m, 4H, Ha'), 3,68 (m, 16H, Hc), 3,50 (m, 4H, Hb), 3,10 (m, 4H, Ha), 2,98 (d, 6H, NHMe, ³J(MeNH) = 4,2 Hz), 2,54 (m, 4H, 2 x PCH₂CH), 2,31 (s, 6H, MeC=N), 2,16 (m, 2H, 2 x PCH₂PCH).

RMN de ³¹P-{¹H} (400 MHz, CDCl₃, δ/ppm): 30,40 (s, dppp).

[[Pd{3,4-(C₈H₁₆O₆)C₆H₂C(Me)=NN=C(S)NHMe}]₂(μ-dppb)] (1Pddppb)



Sólido amarillo. Rendimiento: 73,59 %.

Fórmula molecular: C₆₄H₇₈N₆O₁₀P₂Pd₂S₂ (1430,27 g/mol).

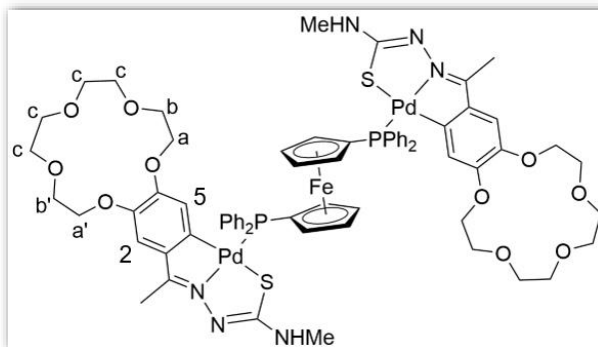
AE: exp. C, 53,6; H, 5,5; N, 5,6; O, 11,2; S, 4,5 % teórico C, 53,8; H, 5,5; N, 5,9; O, 11,2; S, 4,5 %.

IR (cm⁻¹): 2876 v(N-H), 1512 v(C=N).

RMN de ¹H (400 MHz, Acetona-d₆, δ/ppm): 7,70 (m, 8H, Pho), 7,48 (m, 4H, Php), 7,42 (m, 8H, Phm), 6,69 (s, 2H, H2), 5,80 (d, 2H, H5, ⁴J(H5P) = 4,8 Hz), 4,04 (m, 4H, Ha'), 3,82 (m, 4H, Hb'), 3,66 (m, 16H, Hc), 3,50 (m, 4H, Hb), 3,07 (m, 4H, Ha), 2,96 (d, 6H, NHMe, ³J(MeNH) = 4,5 Hz), 2,48 (s, 6H, MeC=N), 2,33 (m, 4H, 2 x PCH₂CH₂), 1,84 (m, 4H, 2 x PCH₂CH₂).

RMN de ³¹P-{¹H} (400 MHz, Acetona-d₆, δ/ppm): 25,61 (s, dppb).

$[[\text{Pd}\{3,4-(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_6)\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{Me})=\text{NN}=\text{C}(\text{S})\text{NHMe}\}]_2(\mu\text{-dppf})]$ (1Pdppf)



Sólido amarillo. Rendimiento: 57,89 %.

Fórmula molecular: $\text{C}_{70}\text{H}_{78}\text{FeN}_6\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Pd}_2\text{S}_2$ (1558,18 g/mol).

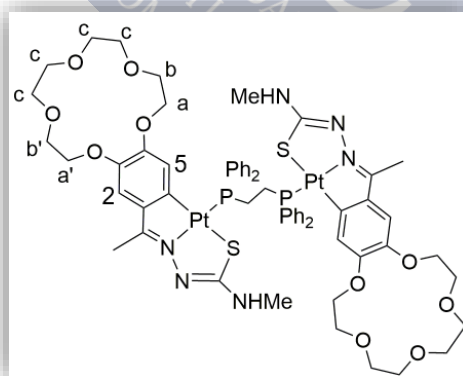
AE: exp. C, 54,1; H, 5,2; N, 5,2; O, 10,3; S, 4,0 % teórico C, 54,0; H, 5,0; N, 5,4; O, 10,3; S, 4,1 %.

IR (cm^{-1}): 3335 $\nu(\text{N-H})$, 1508 $\nu(\text{C=N})$.

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 7,81 – 7,22 (m, 20H, 4 x Ph), 6,65 (s, 2H, H2), 5,76 (s, 2H, H5), 4,33 (m, 4H, Cp Ho), 4,12 (m, 4H, Cp Hm), 4,00 (m, 4H, Ha'), 3,77 (m, 4H, Hb'), 3,66 (m, 16H, Hc), 3,56 (m, 4H, Hb), 3,44 (m, 4H, Ha), 2,93 (s, 6H, NHMe), 2,38 (s, 6H, MeC=N).

RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 31,92 (s, dppf).

$[[\text{Pt}\{3,4-(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_6)\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{Me})=\text{NN}=\text{C}(\text{S})\text{NHMe}\}]_2(\mu\text{-dppe})]$ (1Pt dppe)



Sólido rojo. Rendimiento: 49,85 %.

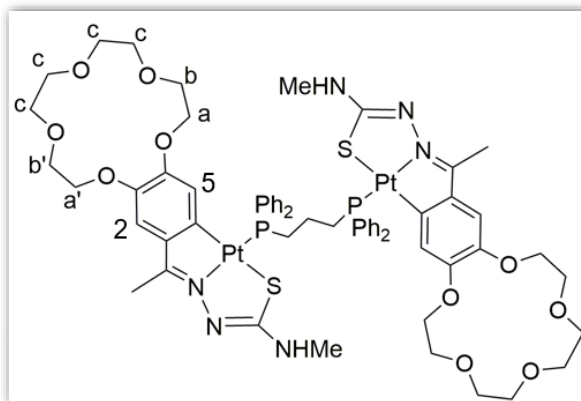
Fórmula molecular: $\text{C}_{62}\text{H}_{74}\text{N}_6\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Pt}_2\text{S}_2$ (1579,54 g/mol).

AE: exp. C, 47,2; H, 4,4; N, 5,3; O, 10,2; S, 4,1 % teórico C, 47,2; H, 4,7; N, 5,3; O, 10,1; S, 4,1 %.

IR (cm⁻¹): 3365 ν (N-H), 1519 ν (C=N).

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 7,70 (m, 8H, *Ho*), 7,44 (m, 12H, *Hm* y *Hp*), 6,64 (s, 2H, *H2*), 5,66 (s, $^3J_{\text{satélites}}(\text{H5Pt}) = 43,1 \text{ Hz}$, 2H, *H5*), 4,04 (m, 4H, *Ha'*), 3,82 (m, 4H, *Hb'*), 3,68 (m, 16H, *Hc*), 3,60 (m, 4H, *Hb*), 3,46 (m, 4H, *Ha*), 2,98 (d, 6H, *NHMe*, $^3J(\text{MeNH}) = 4,7 \text{ Hz}$), 2,92 (m, 6H, *MeC=N*), 2,59 (m, 4H, 2 x *PCH2*).

RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 44,60 (s, $^1J_{\text{satélites}}(\text{Ppt}) = 2361,7 \text{ Hz}$ dppe).

$$[[\text{Pt}\{3,4-(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_6)\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{Me})=\text{NN}=\text{C}(\text{S})\text{NHMe}\}]_2(\mu\text{-dppp})] \text{ (1Pt dppp)}$$


Sólido rojo. Rendimiento: 73,26 %.

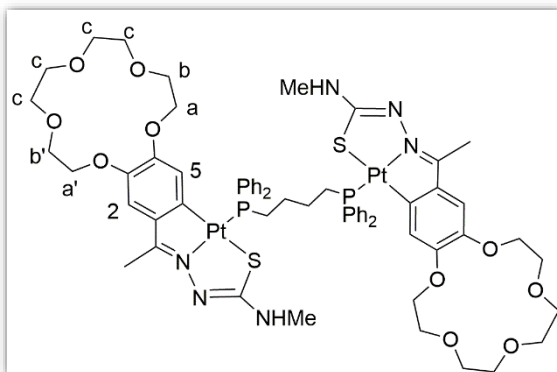
Fórmula molecular: $\text{C}_{63}\text{H}_{76}\text{N}_6\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Pt}_2\text{S}_2$ (1593,57 g/mol).

IR (cm⁻¹): 3349 ν(N-H), 1515 ν(C=N).

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , δ /ppm): 7,67 (m, 8H, Phm), 7,50 (m, 4H, Php), 7,42 (m, 8H, Php), 6,64 (d, 2H, H5, $^4J(\text{H5P}) = 5,9$ Hz), 5,85 (s, 2H, H2), 4,04 (m, 4H, Ha'), 3,83 (m, 4H, Hb'), 3,66 (m, 16H, Hc), 3,52 (m, 4H, Hb), 3,10 (m, 4H, Ha), 3,03 (d, 6H, NHMe, $^3J(\text{MeNH}) = 4,8$ Hz), 2,54 (s, 6H, MeC=N), 2,48 (m, 4H, 2 x PCH_2PCH), 2,31 (m, 2H, 2 x PCH_2CH).

RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 30,42 (s, $^1J_{\text{satélites}}(\text{Ppt}) = 3693,4 \text{ Hz}$ dppp).

$[[Pt\{3,4-(C_8H_{16}O_6)C_6H_2C(Me)=NN=C(S)NHMe\}]_2(\mu-dppb)]$ (1Pt dppb)



Sólido rojo. Rendimiento: 35,86 %.

Fórmula molecular: $C_{64}H_{78}N_6O_{10}P_2Pt_2S_2$ (1607,60 g/mol).

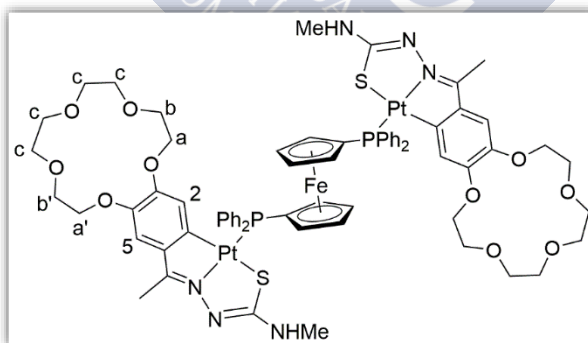
AE: exp. C, 48,0; H, 4,7; N, 5,4; O, 9,8; S, 3,8 % teórico C, 47,8; H, 4,9; N, 5,2; O, 10,0; S, 4,0 %.

IR (cm^{-1}): 3349 $\nu(N-H)$, 1515 $\nu(C=N)$.

RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$, δ/ppm): 7,70 (m, 8H, Phm), 7,46 (m, 12H, Php, Pho), 6,65 (s, 2H, H2), 5,83 (s, 2H, H5), 4,02 (m, 4H, Ha'), 3,82 (m, 4H, Hb'), 3,66 (m, 16H, Hc), 3,50 (m, 4H, Hb), 3,06 (m, 4H, Ha), 2,97 (m, 6H, NHMe), 2,60 (s, 6H, MeC=N), 2,48 (m, 4H, 2 x PCH_2CH_2), 1,88 (m, 4H, 2 x PCH_2CH_2).

RMN de $^{31}P\{-^1H\}$ (400 MHz, $CDCl_3$, δ/ppm): 13,53 (s, dppb).

$[[Pt\{3,4-(C_8H_{16}O_6)C_6H_2C(Me)=NN=C(S)NHMe\}]_2(\mu-dppf)]$ (1Pt dppf)



Sólido rojo. Rendimiento: 87,60 %.

Fórmula molecular: $C_{70}H_{78}FeN_6O_{10}P_2Pt_2S_2$ (1735,51 g/mol).

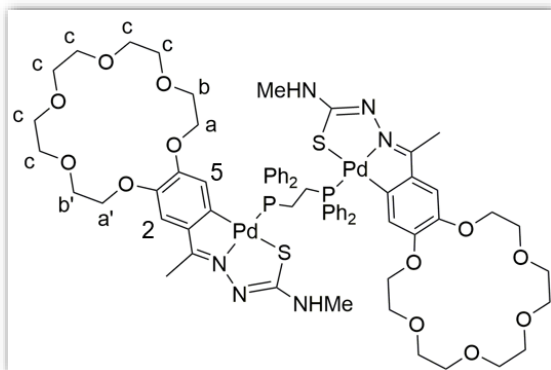
IR (cm^{-1}): 3336 $\nu(N-H)$, 1514 $\nu(C=N)$.

RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$, δ/ppm): 7,55 (m, 8H, Phm), 7,45 (m, 4H, Php), 7,36 (m, 8H, Pho), 6,69 (s, 2H, H2), 5,86 (s, $^3J_{satélites}(H5Pt) = 51,0$ Hz 2H, H5), 5,09 (m, 4H, Cp Ho), 4,31 (m, 4H, Cp Hm), 4,06 (m, 4H, Hb'), 3,83 (m, 4H, Ha'), 3,69 (m,

16H, Hc), 3,51 (m, 4H, Hb), 3,28 (m, 4H, Ha), 3,06 (m, 6H, NHMe), 2,64 (s, 6H, MeC=N).

RMN de ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 9,41 (s, dppf).

$[[\text{Pd}\{3,4-(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6)\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{Me})=\text{NN}=\text{C}(\text{S})\text{NHMe}\}]_2(\mu\text{-dppe})]$ (2Pd dppe)



Sólido amarillo. Rendimiento: 87,30 %.

Fórmula molecular: $\text{C}_{66}\text{H}_{82}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Pd}_2\text{S}_2$ (1490,32 g/mol).

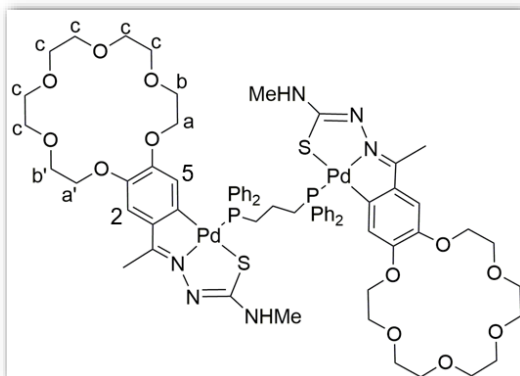
AE: exp. C, 53,3; H, 5,4; N, 5,7; O, 12,6; S, 4,3 % teórico C, 53,2; H, 5,6; N, 5,6; O, 12,9; S, 4,3 %.

IR (cm^{-1}): 3353 $\nu(\text{N-H})$, 1512 $\nu(\text{C=N})$.

RMN de ^1H (400 MHz, Acetona- d_6 , δ/ppm): 7,70 – 7,32 (m, 20H, 4 x Ph), 6,77 (s, 2H, H2), 5,81 (s, 2H, H5), 3,86 (m, 4H, Ha'), 3,70 (m, 4H, Hb'), 3,56 (m, 24H, Hc), 3,42 (m, 4H, Hb), 3,12 (m, 4H, Ha), 2,89 (sa, 6H, NHMe), 2,32 (m, 4H, 2 x PCH_2).

RMN de ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ (400 MHz, Acetona- d_6 , δ/ppm): 35,80 (s, dppe).

$[[\text{Pd}\{3,4-(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6)\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{Me})=\text{NN}=\text{C}(\text{S})\text{NHMe}\}]_2(\mu\text{-dppp})] \text{ (2Pddppp)}$



Sólido amarillo. Rendimiento: 55,36 %.

Fórmula molecular: $\text{C}_{67}\text{H}_{84}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Pd}_2\text{S}_2$ (1504,35 g/mol).

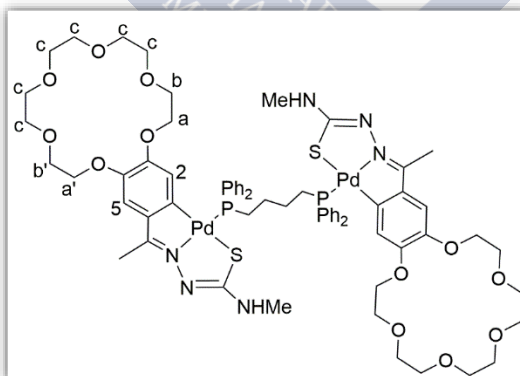
AE: exp. C, 53,5; H, 5,4; N, 5,6; O, 12,7; S, 4,2 % teórico C, 53,5; H, 5,6; N, 5,6; O, 12,8; S, 4,3 %.

IR (cm^{-1}): 3051 $\nu(\text{N-H})$, 1508 $\nu(\text{C=N})$.

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 7,55 – 7,28 (m, 20H, 4 x PPh), 6,66 (s, 2H, H2), 5,80 (d, 2H, H5, $^4J(\text{H5P}) = 3,1 \text{ Hz}$), 4,4 (m, 4H, Ha'), 3,83 (m, 4H, Hb'), 3,62 (m, 24H, Hc), 3,48 (m, 4H, Hb), 3,12 (m, 4H, Ha), 2,98 (d, 6H, NHMe, $^3J(\text{MeNH}) = 3,2 \text{ Hz}$), 2,31 (s, 6H, MeC=N), 2,00 (m, 4H, 2 x PCH_2CH), 1,83 (m, 2H, 2 x PCH_2CH).

RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 33,77 (s, dppp).

$[[\text{Pd}\{3,4-(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6)\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{Me})=\text{NN}=\text{C}(\text{S})\text{NHMe}\}]_2(\mu\text{-dppp})] \text{ (2Pddppp)}$



Sólido amarillo. Rendimiento: 94,04 %.

Fórmula molecular: $\text{C}_{68}\text{H}_{86}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Pd}_2\text{S}_2$ (1518,37 g/mol).

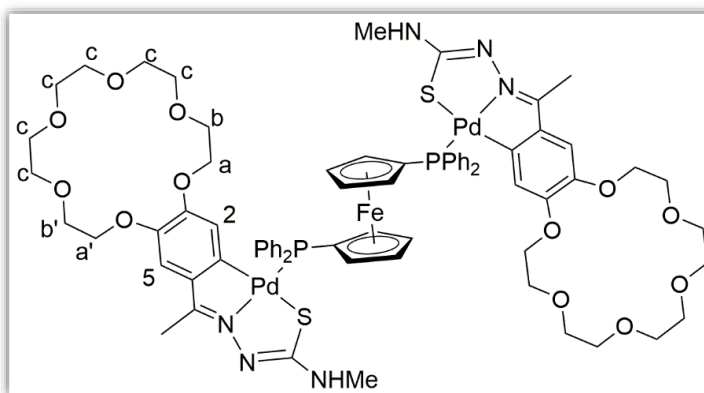
AE: exp. C, 54,0; H, 5,7; N, 5,5; O, 12,8; S, 4,2 % teórico C, 53,8; H, 5,7; N, 5,5; O, 12,6; S, 4,2 %.

IR (cm^{-1}): 3359 $\nu(\text{N-H})$, 1506 $\nu(\text{C=N})$.

RMN de ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 7,53 – 7,30 (m, 20H, 4 x Ph), 6,68 (s, 2H, H2), 5,81 (d, 2H, H5, $^4J(\text{PH5}) = 4,2$ Hz), 4,04 (m, 4H, Ha), 3,82 (m, 4H, Hb), 3,67 (m, 24H, Hc), 3,47 (m, 4H, Hb'), 3,11 (m, 4H, Ha'), 2,95 (m, 8H, 2 x PCH_2CH_2), 2,31 (d, 6H, NHMe , $^3J(\text{MeNH}) = 2,3$ Hz).

RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 29,96 (s, dppb).

$[[\text{Pd}\{3,4-(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6)\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{Me})=\text{NN}=\text{C}(\text{S})\text{NHMe}\}]_2(\mu\text{-dppf})]$ (2Pdppf)



Sólido amarillo. Rendimiento: 38,77 %

Fórmula molecular: $\text{C}_{74}\text{H}_{86}\text{FeN}_6\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Pd}_2\text{S}_2$ (1646,28 g/mol)

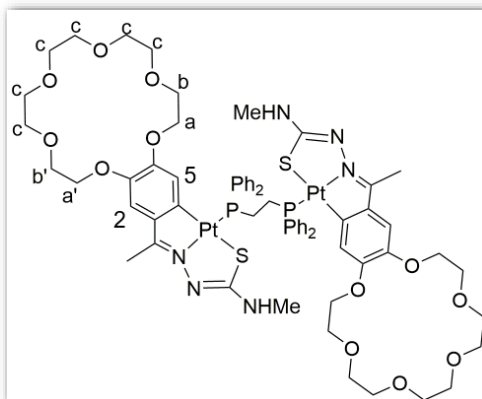
AE: exp. C, 53,99; H, 5,27; N, 5,10; O, 11,66; S, 3,89 % teórico C, 53,99; H, 5,27; N, 5,10; O, 11,66; S, 3,89 %.

IR (cm^{-1}): 3389 $\nu(\text{N-H})$, 1534 $\nu(\text{C=N})$.

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 7,64 – 7,28 (m, 20H, 4 x Ph), 6,72 (s, 2H, H2), 5,79 (d, 2H, H5, $^4J(\text{H5P}) = 4,3$ Hz), 4,72 (m, 4H, Cp Ho), 4,45 (m, 4H, Cp Hm), 4,08 (m, 4H, Ha'), 3,89 (m, 4H, Hb'), 3,78 (m, 4H, Hb), 3,70 (m, 24H, Hc), 3,48 (m, 4H, Ha), 2,95 (d, 6H, NHMe , $^3J(\text{MeNH}) = 4,9$ Hz), 1,90 (s, 6H, MeC=N).

RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 29,11 (s, dppf).

$[[\text{Pt}\{3,4-(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6)\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{Me})=\text{NN}=\text{C}(\text{S})\text{NHMe}\}]_2(\mu\text{-dppe})]$ (2Ptdppe)



Sólido rojo. Rendimiento: 88,28 %.

Fórmula molecular: $\text{C}_{66}\text{H}_{82}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Pt}_2\text{S}_2$ (1667,65 g/mol)

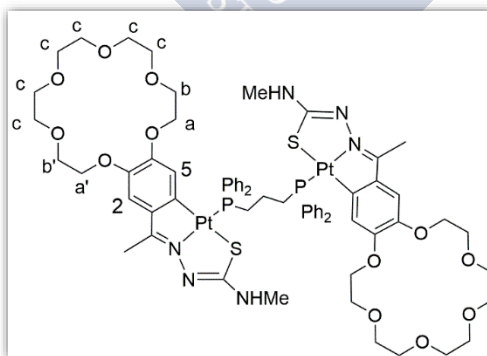
AE: exp. C, 47,3; H, 5,3; N, 4,9; O, 11,6; S, 3,8 % teórico C, 47,5; H, 5,0; N, 5,0; O, 11,5; S, 3,8 %.

IR (cm^{-1}): 3004 $\nu(\text{N-H})$, 1519 $\nu(\text{C=N})$.

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 7,72 (m, 8H, Phm), 7,54 – 7,37 (m, 12H, Php, Pho), 6,65 (s, 2H, H2), 5,66 (s, 2H, H5), 4,07 (m, 4H, Ha'), 3,86 (m, 4H, Hb'), 3,72 (m, 4H, 2 x PCH_2), 3,63 (m, 24H, Hc), 3,46 (m, 4H, Hb), 3,02 (m, 4H, Ha), 2,94 (d, 6H, NHMe, $^3J(\text{MeNH}) = 4,7 \text{ Hz}$), 2,62 (s, 6H, MeC=N).

RMN de ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 33,24 (s, $^1J_{\text{satélites}}(\text{Ppt}) = 2364,0 \text{ Hz dppe}$).

$[[\text{Pt}\{3,4-(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6)\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{Me})=\text{NN}=\text{C}(\text{S})\text{NHMe}\}]_2(\mu\text{-dppp})]$ (2Ptdppp)



Sólido rosa. Rendimiento: 78,52 %

Fórmula molecular: $\text{C}_{67}\text{H}_{84}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Pt}_2\text{S}_2$ (1681,67 g/mol).

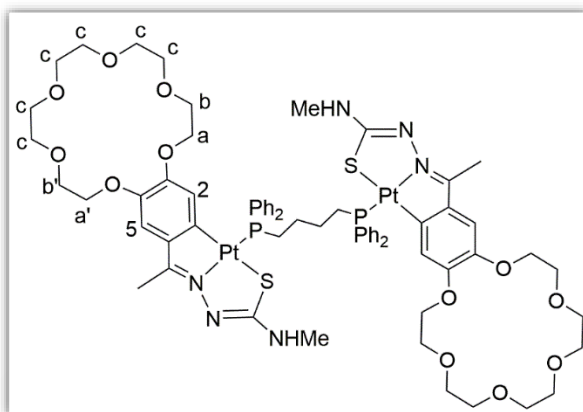
AE: exp. C, 47,9; H, 5,2; N, 4,9 O, 11,4; S, 3,6 % teórico C, 47,8; H, 5,0; N, 5,0; O, 11,4; S, 3,8 %.

IR (cm⁻¹): 3229 ν(N-H), 1515 ν(C=N).

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, δ/ppm): 7,73 – 7,32 (m, 20H, 4 x Ph), 6,86 (s, 2H, H₂), 5,85 (s, ¹J_{satélites}(H5Pt) = 53,3 Hz, 2H, H₅), 4,22 (m, 4H, Ha'), 3,92 (m, 4H, Hb'), 3,72 (m, 24H, Hc), 3,60 (m, 4H, Hb), 3,12 (m, 6H, NHMe), 3,02 (m, 4H, Ha), 2,74 (m, 2H, 2 x PCH₂CH), 2,56 (m, 10H, 2 x PCH₂CH y MeC=N).

³¹P RMN {¹H} (400 MHz, CDCl₃, δ/ppm): 13,22 (s, ¹J_{satélites}(PPt) = 4032,3 Hz, dppp).

[[Pt{3,4-(C₁₀H₂₀O₆)C₆H₂C(Me)=NN=C(S)NHMe}]₂(μ-dppb)] (2Pt₂dppb)



Sólido rojo. Rendimiento: 78,52 %.

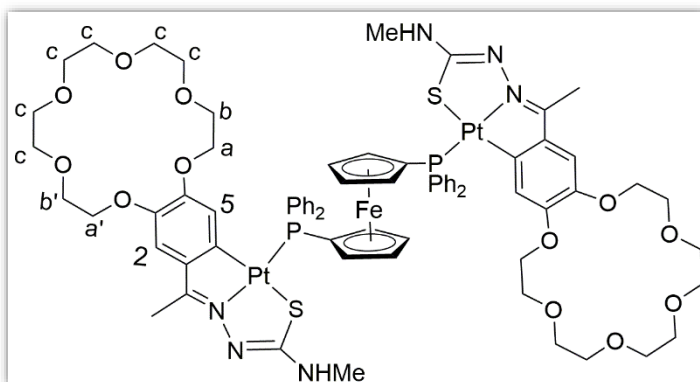
Fórmula molecular: C₆₈H₈₆N₆O₁₂P₂Pt₂S₂ (1695,70 g/mol).

IR (cm⁻¹): 3362 ν(N-H), 1515 ν(C=N).

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃, δ/ppm): 7,70 (m, 8H, Pho), 7,53 – 7,38 (m, 12H, Phm, Php), 6,64 (s, 2H, H₂), 5,84 (s, ³J_{satélites}(H5Pt) = 48,1Hz, 2H, H₅), 4,08 (m, 4H, Ha'), 3,86 (m, 4H, Hb'), 3,66 (m, 24H, Hc), 3,50 (m, 4H, Hb), 3,08 (m, 4H, Ha), 2,97 (d, 6H, NHMe, ³J(MeNH) = 4,1 Hz), 2,60 (s, 6H, MeC=N), 2,09 (m, 8H, 2 x PCH₂CH₂).

RMN de ³¹P-{¹H} (400 MHz, CDCl₃, δ/ppm): 14,01 (s, J_{satélites}(PPt) = 4042,8 Hz dppb).

$[[\text{Pt}\{3,4-(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6)\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{Me})=\text{NN}=\text{C}(\text{S})\text{NHMe}\}]_2(\mu\text{-dppf})] \text{ (2Pt dppf)}$



Sólido amarillo. Rendimiento: 78,52 %.

Fórmula molecular: $\text{C}_{74}\text{H}_{86}\text{FeN}_6\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Pt}_2\text{S}_2$ (1823,61 g/mol).

AE: exp. C, 48,5; H, 4,8; N, 4,6; O, 10,7; S, 3,6 % teórico C, 48,7; H, 4,8; N, 4,6; O, 10,5; S, 3,5 %.

IR (cm^{-1}): 3363 $\nu(\text{N-H})$, 1516 $\nu(\text{C=N})$.

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 7,58 (m, 8H, Phm), 7,47 (m, 4H, Php), 7,38 (m, 8H, Pho), 6,64 (d, 2H, H5, $^4J(\text{H5P}) = 4,2 \text{ Hz}$), 5,85 (s, 2H, H2), 4,46 (m, 4H, Cp Ho), 4,28 (m, 4H, Cp Hm), 4,06 (m, 4H, Hb'), 3,83 (m, 4H, Ha'), 3,63 (m, 24H, Hc), 3,47 (m, 4H, Hb), 3,03 (m, 4H, Ha), 2,95 (m, 6H, NHMe), 2,62 (m, 6H, MeC=N).

RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 12,05 (s, dppf).

5.5 Síntesis de compuestos derivados de los ligandos 3 y 4 frente a fosfinas

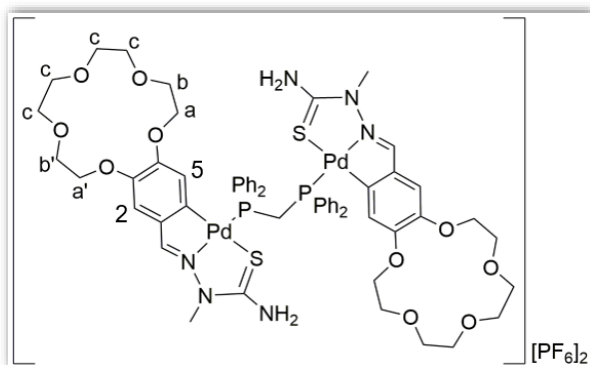
En un tubo Radleys se añade la cantidad de compuesto ciclotmetalado (Tabla 17) en 7 cm³ de acetona y a la suspensión formada se adiciona un agente precipitante (AgClO₄ para **4PdPPh₃** y NH₄PF₆ para **3Pddppm**, **3Pddppe**, **3Pdvdpp** y **4Pddppm**) en relación molar 1:1. La mezcla se deja a temperatura ambiente con agitación magnética durante 2 h. Transcurrido este tiempo, se forma una disolución transparente y un precipitado blanco en el fondo, sobre esta mezcla se añade la fosfina correspondiente en una relación molar 1:1 para el caso de la trifenilfosfina y 2:1 (compuesto ciclotmetalado/difosfina) en el resto de los casos. La mezcla se deja reaccionando con agitación magnética a 50 °C durante 24 h. Pasado ese tiempo, se elimina el disolvente y se recristaliza con diclorometano/hexano obteniéndose en todos los casos un sólido amarillo.

Tabla 17: Cantidades utilizadas en la síntesis de los derivados con ligando difosfina de cadena larga actuando como ligando bidentado puente.

Compuesto	Fosfina		Compuesto Ciclotmetalado		Agente precipitante		Rendimiento
	mg	mmol	mg	mmol	mg	mmol	
3Pddppm	4,2	0,01	10,5	0,02	4,8	0,02	65,32 %
3Pddppe	4,6	0,01	12,1	0,02	3,8	0,02	54,98 %
3Pdvdpp	3,4	0,01	10,2	0,02	3,2	0,02	71,35 %
4PdPPh₃	12,4	0,05	19,6	0,04	12,0	0,06	62,35 %
4Pddppm	6,8	0,02	16,8	0,03	5,9	0,04	56,92 %

5.5.1 Datos experimentales

$[[\text{Pd}\{3,4-(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_5)\text{C}_6\text{H}_3\text{C}(\text{H})=\text{NN}(\text{Me})\text{C}(\text{S})\text{NH}_2\}_2(\mu\text{-dppm})](\text{PF}_6)_2$ (3Pddppm)



Sólido amarillo. Rendimiento: 65,32 %.

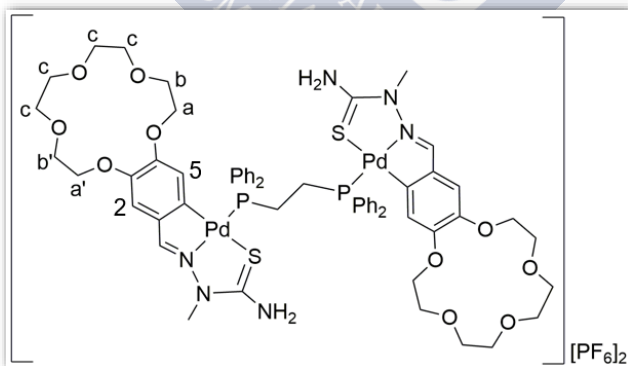
Fórmula molecular: $\text{C}_{59}\text{H}_{70}\text{F}_{12}\text{N}_6\text{O}_{10}\text{P}_4\text{Pd}_2\text{S}_2$ (1652,08 g/mol).

IR (cm^{-1}): 3029 ν (N-H), 1599 δ (NH₂), 1510 ν (C=N), 835 ν (C=S).

RMN de ^1H (400 MHz, Acetona- d_6 , δ /ppm): 8,28 (d, 2H, HC=N, $^4J(\text{HP}) = 2,6$ Hz), 7,38 (m, 8H, Ho), 7,26 (m, 8H, Hm), 7,02 (m, 4H, Hp), 6,98 (s, 2H, H2), 5,76 (d, 1H, H5, $^4J(\text{H5P}) = 1,9$ Hz), 4,04 (m, 4H, Ha'), 3,92 (m, 4H, Hb'), 3,76 (m, 16H, Hc), 3,66 (m, 4H, Hb), 3,60 (m, 4H, Ha), 2,09 (s, 6H, MeN), 2,06 (m, 4H, 2 x PCH₂).

RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (400 MHz, Acetona- d_6 , δ /ppm): 32,55 (s, dppm), -141,00 (sep, $^2J(\text{PF}) = 706$ Hz, [PF₆]).

$[[\text{Pd}\{3,4-(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_5)\text{C}_6\text{H}_3\text{C}(\text{H})=\text{NN}(\text{Me})\text{C}(\text{S})\text{NH}_2\}_2(\mu\text{-dppe})](\text{PF}_6)_2$ (3Pddppe)



Sólido amarillo. Rendimiento: 54,98 %.

Fórmula molecular: $\text{C}_{60}\text{H}_{72}\text{F}_{12}\text{N}_6\text{O}_{10}\text{P}_4\text{Pd}_2\text{S}_2$ (1666,10 g/mol).

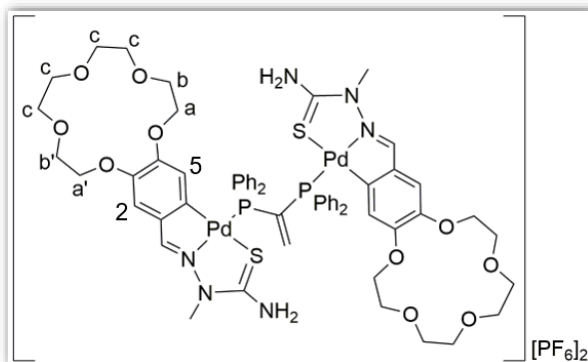
AE: exp. C, 43,0; H, 4,6; N, 5,4; O, 9,5; S, 4,0 % teórico C, 43,2; H, 4,4; N, 5,0; O, 9,6; S, 3,8 %.

IR (cm^{-1}): 3332 ν (N-H), 1640 δ (NH₂), 1501 ν (C=N), 829 ν (C=S).

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 7,96 (s, 2H, $\text{HC}=\text{N}$), 7,54 – 7,48 (m, 20H, 4 x Ph), 7,01 (s, 2H, H₂), 5,73 (s, 2H, H₅), 4,01 (m, 4H, Ha'), 3,87 (m, 4H, Hb'), 3,72 (m, 16H, Hc), 3,54 (m, 4H, Hb), 3,42 (m, 4H, Ha), 3,29 (s, 6H, MeN), 2,17 (d, 4H, 2 x PCH_2 , $^3J(\text{CH}_2\text{P}) = 3,4$ Hz).

RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 47,11 (s, dppm), -141,00 (sep, $^1J(\text{PF}) = 706$ Hz, $[\text{PF}_6]^-$).

$[[\text{Pd}\{3,4-(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_5)\text{C}_6\text{H}_3\text{C}(\text{H})=\text{NN}(\text{Me})\text{C}(=\text{S})\text{NH}_2\}_2(\mu\text{-vdpp})][\text{PF}_6]_2$ (3Pdvdpp)



Sólido amarillo. Rendimiento: 71,35 %.

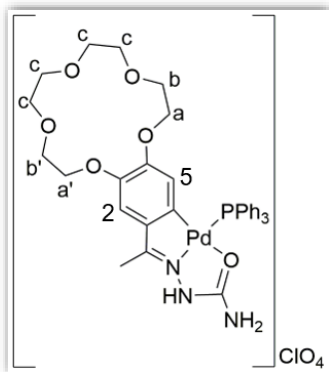
Fórmula molecular: $\text{C}_{60}\text{H}_{70}\text{F}_{12}\text{N}_6\text{O}_{10}\text{P}_4\text{Pd}_2\text{S}_2$ (1664,09 g/mol).

IR (cm^{-1}): 3215 $\nu(\text{N-H})$, 1599 $\delta(\text{NH}_2)$, 1508 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 832 $\nu(\text{C}=\text{S})$.

RMN de ^1H (400 MHz, Acetona- d_6 , δ/ppm): 8,01 (s, 2H, $\text{HC}=\text{N}$), 7,76 – 7,58 (m, 20H, 4 x Ph), 7,04 (m, 2H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 6,56 (s, 2H, H₂), 6,00 (s, 2H, H₅), 4,26 (m, 4H, Ha'), 4,12 (m, 4H, Hb'), 3,86 (m, 16H, Hc), 3,71 (m, 4H, Hb), 3,57 (m, 4H, Ha), 3,19 (s, 6H, MeN).

RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (400 MHz, Acetona- d_6 , δ/ppm): 47,11 (s, dppm), -141,00 (sep, $^1J(\text{PF}) = 706$ Hz, $[\text{PF}_6]^-$).

$[[\text{Pd}\{3,4-(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_5)\text{C}_6\text{H}_3\text{C}(\text{Me})=\text{NN}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2\}_2(\text{PPh}_3)]](\text{ClO}_4)$ (4PdPPh₃**)**



Sólido amarillo. Rendimiento: 62,35 %.

Fórmula molecular: $\text{C}_{35}\text{H}_{39}\text{ClN}_3\text{O}_{10}\text{PPd}$
(834,55 g/mol).

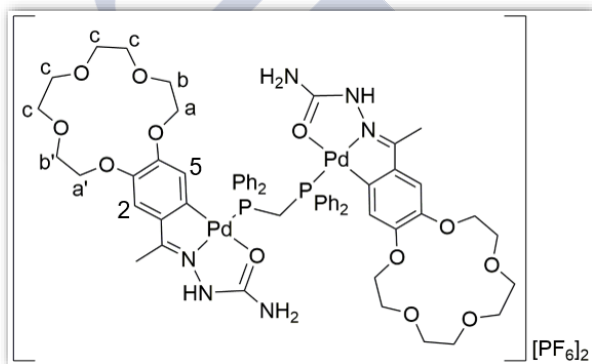
IR (cm^{-1}): 3333 $\nu(\text{N-H})$, 1652 $\delta(\text{NH}_2)$, 1565 $\nu(\text{C=N})$, 1606 $\nu(\text{C=O})$.

RMN de ^1H (400 MHz, Acetona- d_6 , δ/ppm): 7,62 – 7,59 (m, 6H, Ho), 7,59 – 7,57 (m, 6H, Hm), 7,57 – 7,55 (m, 3H, Hp), 7,17 (s, 1H, H2), 5,88 (d, $^4J(\text{H5P}) = 4,9$ Hz, 1H, H5), 4,32 – 4,28 (m, 2H, Ha'), 3,95 – 3,92 (m, 2H, Hb'), 3,83 – 3,72 (m, 8H, Hc), 3,69 – 3,65 (m, 2H, Ha), 3,25 – 3,21 (m, 2H, Hb),

2,45 (s, 3H, NHMe).

RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (400 MHz, Acetona- d_6 , δ/ppm): 38,81 (s, PPh₃).

$[[\text{Pd}\{3,4-(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_5)\text{C}_6\text{H}_3\text{C}(\text{Me})=\text{NN}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2\}_2(\mu\text{-dppm})](\text{PF}_6)_2$ (4Pdppm**)**



Sólido amarillo. Rendimiento: 56,92 %.

Fórmula molecular: $\text{C}_{59}\text{H}_{70}\text{F}_{12}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{P}_4\text{Pd}_2$ (1619,95 g/mol).

AE: exp. C, 43,35; H, 4,35; N, 5,15; O, 12,00 % teórico C, 43,74; H, 4,36; N, 5,19; O, 11,85 %.

IR (cm^{-1}): 3365 $\nu(\text{N-H})$, 1645 $\delta(\text{NH}_2)$, 1548 $\nu(\text{C=N})$, 1607 $\nu(\text{C=O})$.

RMN de ^1H (400 MHz, Acetona- d_6 , δ/ppm): 7,66 (m, 8H, Phm), 7,38 (m, 8H, Pho), 7,25 (m, 4H, Php), 6,31 (s, 2H, H2), 5,90 (s, 2H, H5), 4,24 (m, 4H, Ha'), 4,19 (m, 4H, Hb'), 3,90 – 3,83 (m, 16H, Hc), 3,77 (m, 2H, PCH₂), 3,62 (m, 4H, Hb), 3,45 (m, 4H, Ha), 3,01 (s, 6H, NHMe).

RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (400 MHz, Acetona- d_6 , δ/ppm): 32,49 (s, dppm), -141,00 (sep, $J(\text{PF}) = 706$ Hz, $[\text{PF}_6]^-$).



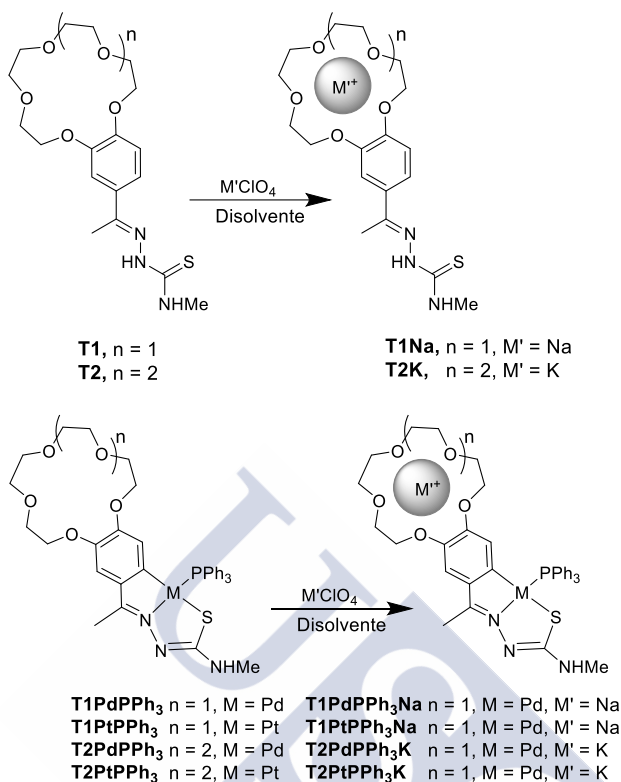
**6 Estudio de la interacción
Host-Guest de los éteres corona con
metales alcalinos y posible aplicación
como sensores**



Debido a la coordinación selectiva que presentan los éteres corona frente a cationes metálicos su principal aplicación es como sensores, bien ellos mismos o acoplados a otras moléculas para incrementar su selectividad.^[102,210–212]

Los compuestos sintetizados en este trabajo fueron diseñados, por un lado, para estudiar la influencia de la ciclometalación en la interacción Host-Guest de los éteres corona con cationes metálicos y, por otro, si la presencia del éter corona aumentaba la capacidad como sensores de los compuestos ciclometalados derivados de paladio y de platino. Para ello, en la síntesis de los ligandos tiosemicarbazona, se partió de una cetona con un éter corona en su estructura. Posteriormente, estos nuevos ligandos se ciclometalaron y, a continuación, se estudió la reactividad de estos últimos frente a diversas fosfinas. Sin embargo, la posibilidad de estudiar la interacción host-guest de estos compuestos con diversos cationes en un sentido amplio se ha visto truncada dada la escasa cantidad de monocristales, aptos para su resolución por difracción de rayos X, que se han obtenido para ayudar a la caracterización de la coordinación del metal en la cavidad del éter corona. El hecho de que los cristales adecuados obtenidos solo fueran representativos de la coordinación del éter corona en una geometría tipo sándwich, es el motivo por el que en este capítulo se presenta un estudio teórico de una familia de compuestos similares a los sintetizados en la parte experimental.

En 2016 Achazi *et al.*^[213] estudiaron teóricamente la energía de solvatación de diversos éteres corona con cationes. Siguiendo esta metodología, se ha realizado un estudio para una familia de compuestos ciclometalados mononucleares previamente sintetizados en el grupo de investigación^[163] (Esquema 20) y su afinidad hacia diferentes cationes dependiendo del tamaño de los mismos. Para lo cual se han comparado los valores de ΔG° tanto en disolución como en fase gas de la reacción de entrada del metal (potasio o sodio según corresponda) en la cavidad del éter corona. En este trabajo se ha tomado como referencia la forma de “*best-fit*”, tanto en disolución como en fase gas, con el fin de poder comparar ambos sistemas.



Esquema 20: Síntesis de los compuestos de estudio en este capítulo. Dada la similitud estructural con la parte experimental de este trabajo, se conserva el esquema para la nomenclatura de la parte experimental, añadiendo la letra T de teóricos.

NOTA: en esta parte se denomina **ligando** a las tiosemicarbazonas funcionalizadas con éter corona y **metaloligando** a los correspondientes derivados ciclometalados (tanto con paladio y platino).

En una primera parte del trabajo se estudió la interacción host–guest de los ligandos frente a los metaloligandos, para ello se realizaron los cálculos usando el funcional B3LYP y como disolvente acetona, puesto que es el disolvente en el que normalmente se trabaja con este tipo de compuestos y el funcional B3LYP es uno de los más usados para cálculos DFT. Una vez terminados los estudios de interacción entre los compuestos sintetizados y los cationes metálicos, se planteó la posibilidad de seguir esta reacción de coordinación mediante espectroscopía de UV-Vis, para lo cual se realizó un cálculo usando DFT dependiente del tiempo (TDDFT). A la hora de la realización de este cálculo se

pensó en la posibilidad de usar, bien el funcional de trabajo anteriormente citado, o cambiarlo por uno con otro porcentaje de Hartree–Fock, en este caso PBE0, ya que ambos funcionales son conocidos por dar buenos resultados en este tipo de cálculos.^[132] Para decidir si usar uno u otro, se compararon los valores de las distancias de enlace alrededor del átomo de platino de las respectivas optimizaciones de energía del compuesto **T2PtPPh₃** con los valores de la estructura experimental (Tabla 18). Como se puede observar, el funcional PBE0 ofrece valores más cercanos a los obtenidos de manera experimental, por lo tanto será ese el usado para el cálculo de TDDFT.

Tabla 18: Comparación de las distancias de enlace alrededor del átomo de platino entre la estructura experimental y las calculadas en fase gas usando los funcionales híbridos PBE0 y B3LYP.

Enlace	Experimental/Å	PBE0/Å	B3LYP/Å
Pt–N	2,033 (2)	2,05	2,07
Pt–C	2,036 (3)	2,03	2,05
Pt–S	2,235 (8)	2,26	2,28
Pt–P	2,338 (1)	2,39	2,43

Por último, también fue necesario cambiar el disolvente, puesto que la acetona presenta una banda de absorción a 330 nm^[57] que satura el espectro e interfiere con los datos; con lo cual la predicción teórica se ha llevado a cabo usando como disolvente metanol. Dado que en ambos casos (tanto para el funcional PBE0, como el B3LYP) se han hecho los cálculos de optimización y cálculo de frecuencias, en este capítulo se presentan las interacciones host-guest de los metaloligandos en ambos sistemas.

El estudio se divide en tres partes:

- Interacciones host–guest en acetona (B3LYP) y en metanol (PBE0).
- Estudio de los metaloligandos como potenciales sensores.
- Análisis conformacional de los compuestos estudiados.

6.1 Interacción Host–Guest

Para el cálculo de la afinidad de estos compuesto a la hora de alojar metales alcalinos en la cavidad formada por el éter corona se ha diseñado un experimento (Figura 68). De dicho experimento surge la Ecuación 2, en la cual se tiene en cuenta la interacción Host–Guest tanto en fase gas como en una disolución 100 % acetona o de 100 % metanol ($\Delta G^{\circ}_{\text{gas}}$ y $\Delta G^{\circ}_{\text{dis}}$, respectivamente) y los efectos de la solvatación de cada componente del sistema ($\Delta G^{\circ}_{\text{es}}$).

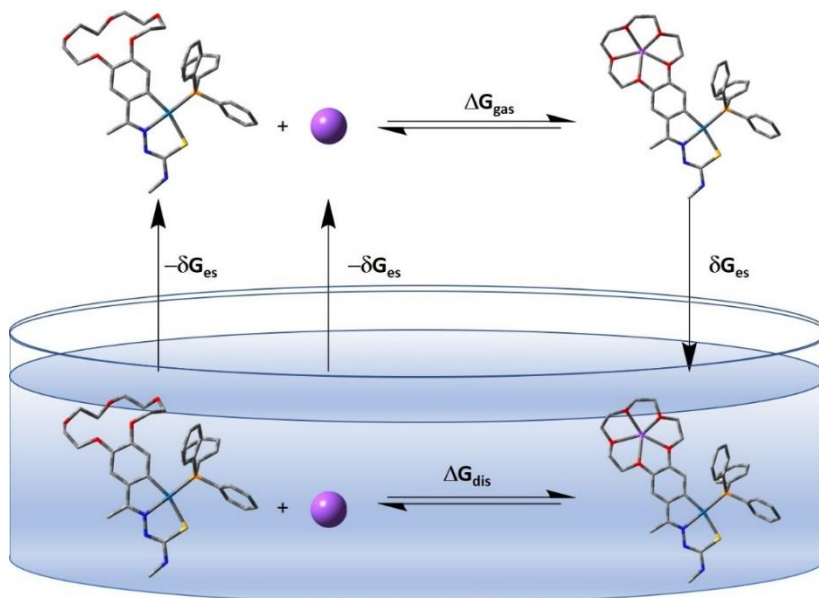


Figura 68: Experimento para el estudio de la energía de solvatación.

Relación de energías libres en el proceso, donde $\Delta G^{\circ}_{\text{dis}}$, $\Delta G^{\circ}_{\text{gas}}$ y $\Delta G^{\circ}_{\text{es}}$ son los valores de la energía libre de Gibbs en disolución, en fase gas y la derivada de los efectos de solvatación respectivamente:

$$\text{Ecuación 2: } \Delta G^{\circ}(\text{dis}) = \Delta G^{\circ}(\text{gas}) + \Delta G^{\circ}(\text{es})$$

A continuación, se presentan los resultados obtenidos para los estudios en acetona usando el funcional híbrido B3LYP y en metanol para el cual se usa el funcional PBE0.

6.1.1 Funcional B3LYP

A la hora de comparar las interacciones host-guest de los ligandos frente a los metaloligandos se comprueba que los valores de ΔG^0 tanto en disolución como en fase gas son mayores en el caso de los primeros (Tabla 19). Lo que quiere decir que la capacidad coordinativa de los éteres corona frente a metales alcalinos es mayor en el caso de los ligandos que en el caso de los metaloligandos. Esto puede ser debido a la mayor flexibilidad que ofrecen las moléculas de ligando frente a las de los metaloligandos, por lo que presentarán una mayor facilidad para “preorganizarse”^[214] frente a la coordinación. Un dato indicativo de esta diferencia podría ser el desplazamiento del metal del plano formado por los átomos de oxígeno del éter corona, que en el caso de los ligandos muestra valores más variados que en el de los metaloligandos (Tabla 20). Este hecho indica que la ciclometalación podría afectar a la capacidad coordinativa de los éteres corona de una forma negativa. Además, el ligando **T2** tiene mayor afinidad por el catión de potasio que el ligando **T1** por el de sodio. Sin embargo, para el caso de los metaloligandos en disolución, estos actúan de manera semejante encapsulando cationes al no haber diferencias significativas en los valores de ΔG^0_{dis} .

Al computar los efectos de la solvatación para las disoluciones en acetona, se puede comprobar que las diferencias entre el ligando y el metaloligando correspondiente no son muy elevadas (ca. 2 kcal/mol) en relación con las interacciones con el catión sodio. Por lo que la acetona no presenta interferencias para la interacción host-guest en este caso. Sí hay una diferencia considerable entre los receptores de potasio, presentando el compuesto **T2** un valor de ΔG^0_{es} bastante más bajo que el resto de los compuestos (23,37 kcal/mol). Este hecho explica los valores de mayor interacción host-guest que presenta el ligando **T2**. Es decir, que al tener que competir con la menor afinidad del ligando por el disolvente, le resulta más fácil coordinarse al catión potasio.

Por último, no hay diferencia a la hora de que el metal del metaloligando sea paladio o platino (diferencias de menos de 2 kcal/mol en ambos casos). Esto puede ser debido a la similitud en cuanto a la reactividad de ambos metales. Si bien en el caso del átomo de platino la presencia de un pseudo sistema π deslocalizado podría dar lugar a compuestos con respuesta en la zona del UV, haciendo estos últimos mejores sensores.

Tabla 19: Relación de energías libres de Gibbs (G) para los ligandos, usando el funcional híbrido B3LYP y como disolvente para $\Delta G^{\circ}_{\text{dis}}$ acetona.

Compuesto	Catión	$\Delta G^{\circ}_{\text{dis}}$ /(kcal/mol)	$\Delta G^{\circ}_{\text{gas}}$ /(kcal/mol)	$\Delta G^{\circ}_{\text{es}}$ /(kcal/mol)
T1	Na⁺	-112,83	-144,86	32,04
T2	K⁺	-156,27	-179,64	23,37
T1PdPPh₃	Na⁺	-44,25	-74,60	30,34
T2 PdPPh₃	K⁺	-45,04	-84,32	39,28
T1 PtPPh₃	Na⁺	-46,66	-75,65	28,99
T2 PtPPh₃	K⁺	-44,98	-84,34	39,36

Tabla 20: Relación de desplazamientos (desp.) de los átomos metálicos del plano formado por los oxígenos del éter corona de los ligandos, usando el funcional B3LYP.

Compuesto	Desp. gas/Å	Des. acetona/Å
T1a	0,63	0,62
T1b	0,58	0,67
T1c	0,52	0,53
T1d	0,51	0,53
T1e	0,62	0,60
T1f	0,52	0,54
T1g	0,62	0,61
T1h	0,52	0,52
T2a	0,79	0,85
T2b	0,86	0,84
T2c	0,45	0,30
T2d	0,87	0,84
T2e	0,43	0,30
T2f	0,43	0,22
T2g	0,84	0,80
T2h	0,87	0,83
T1PdNa.a	0,64	0,70
T1PdNa.b	0,59	0,59
T2PdK.a	0,66	0,76
T2PdK.b	0,76	0,75
T1PtNa.a	0,59	0,59
T1PtNa.b	0,59	0,59
T2PtK.a	0,76	0,76
T2PtK.b	0,76	0,75

6.1.2 Funcional híbrido PBE0

Para hacer las predicciones de los espectros de absorción en la zona del UV-Visible se han cambiado tanto el funcional como el disolvente usado, ya que al utilizar un disolvente polar prótico, este puede tener mayor interacción con el sistema y, por lo tanto, posibilitaría ver mayores cambios en el espectro. Esto ha permitido hacer un estudio de las interacciones host-guest de los metaloligandos en una disolución de metanol a nivel energético.

Aunque no se pueden comparar los valores entre ambos métodos de cálculo, sí que se puede observar en la Tabla 21 que los efectos de la solvatación presentan una mayor diferencia que en el caso anterior. En la columna de $\Delta G^{\circ}_{\text{dis}}$ se puede ver que los valores para la reacción en disolución son valores casi constantes. Sin embargo, en fase gas hay diferencias *ca.* 10 kcal/mol. Esto es debido a que el experimento está diseñado para evaluar a los ligandos y metaloligandos como sensores haciéndolos reaccionar con los cationes ideales para la cavidad del éter corona. Así, 18-corona-6 se coordina con potasio y 15-corona-5 con sodio. Esta presunción, como se dijo antes, se considera “*best-fit*” y en disolución no se presentan diferencias en cuanto a la estabilidad. Sin embargo, en fase gas será más estable el complejo que presente más interacciones entre el catión y los átomos de oxígeno (situación *MCP*), en este caso el éter 18-corona-6 con potasio.^[96] Esta diferencia es mayor cuando se usa como disolvente metanol que cuando se utiliza acetona, debido a que el metanol es un disolvente polar prótico que presenta mayor interacción con los sistemas estudiados en este trabajo.

Tabla 21: Relación de energías libres de Gibbs (ΔG°) para los compuestos ciclometalados usando el funcional híbrido PBE0 y como disolvente para $\Delta G^{\circ}_{\text{dis}}$ metanol.

Compuesto	Catión	$\Delta G^{\circ}_{\text{dis}}$ /(kcal/mol)	$\Delta G^{\circ}_{\text{gas}}$ /(kcal/mol)	$\Delta G^{\circ}_{\text{es}}$ /(kcal/mol)
T1PdPPh ₃	Na	-120,50	-70,15	-50,35
T2 PdPPh ₃	K	-119,35	-82,47	-36,88
T1 PtPPh ₃	Na	-122,07	-72,01	-50,06
T2 PtPPh ₃	K	-118,60	-82,02	-36,58

En la Tabla 22 se recogen las medidas del desplazamiento del átomo metálico con respecto al plano formado por los átomos de oxígeno del éter corona de las estructuras calculadas usando el funcional PBE0. Se puede comprobar que los valores obtenidos son, en todos los casos, inferiores a 1 Å y menores cuando el catión implicado es el de sodio. Dentro de las diferentes situaciones, descritas por Gorkel *et al.*,^[215] que se pueden presentar a la hora de la coordinación de un éter corona con un catión, los cationes de todos los compuestos que se abordan en este estudio se colocan dentro del anillo y con desplazamientos muy pequeños con respecto al plano formado por los átomos de oxígeno del éter corona.

Tabla 22: Relación de desplazamientos (desp.) de los átomos metálicos del plano formado por los oxígenos del éter corona de los ligandos, usando el funcional PBE0.

Compuesto	Desp. gas/Å	Desp. metanol/Å
T1PdNa.a	0,64	0,70
T1PdNa.b	0,59	0,59
T2PdK.a	0,66	0,76
T2PdK.b	0,76	0,75
T1PtNa.a	0,59	0,59
T1PtNa.b	0,59	0,59
T2PtK.a	0,76	0,76
T2PtK.b	0,76	0,75

6.2 Metaloligandos como potenciales sensores

Con la idea de estudiar la capacidad de los metaloligandos como sensores para cationes de potasio y sodio y teniendo en mente una detección por espectroscopía de UV-Vis, se han predicho mediante cálculos DFT (PBE0/LANL2DZ/6-31g(d)) los espectros de UV-Vis de los compuestos más estables. Para ello, primero se han optimizado las estructuras, tanto de los ligandos como de los metaloligandos, usando el funcional PBE0 y como disolvente metanol. A continuación, se hizo un cálculo de TDDFT de los compuestos que resultaron ser más estables. De estos cálculos se han obtenido los espectros de absorción en UV-Vis para los metaloligandos tanto libres como coordinados con el correspondiente catión.

Los espectros de UV-Vis calculados se han generado usando el programa GaussView06.

Como se puede ver en las Figuras 69 y 70, los espectros de UV-Vis presentan tanto para los metaloligandos como para los correspondientes complejos metálicos dos bandas, una a 270 nm y otra a 450 nm y en el caso de los que tienen platino, aparece además un hombro a 310 nm. Tras comparar las imágenes para los espectros con y sin metal se comprueba que no hay diferencias entre ellos. El experimento concluye que al menos en el caso de usar metales alcalinos, para los compuestos sintetizados no se podría seguir su coordinación mediante espectroscopía de UV-Vis.

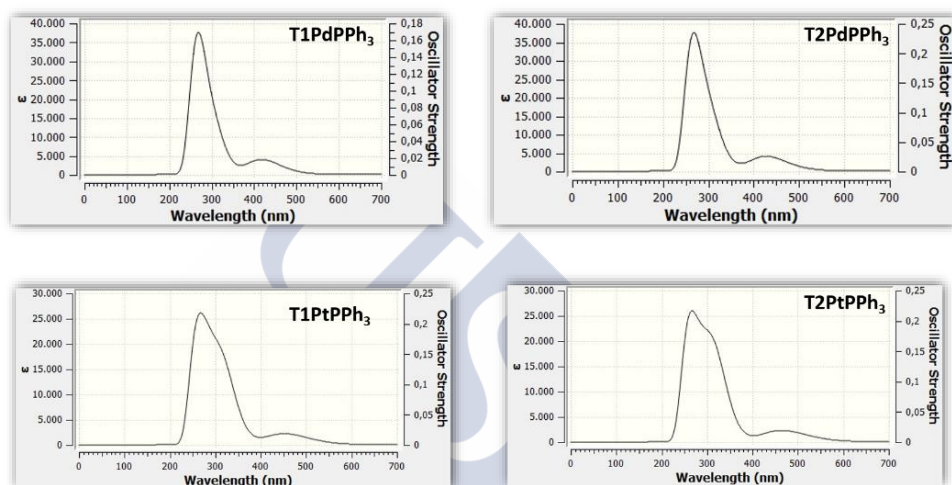


Figura 69: Espectros de UV-Vis calculados para los metaloligandos.

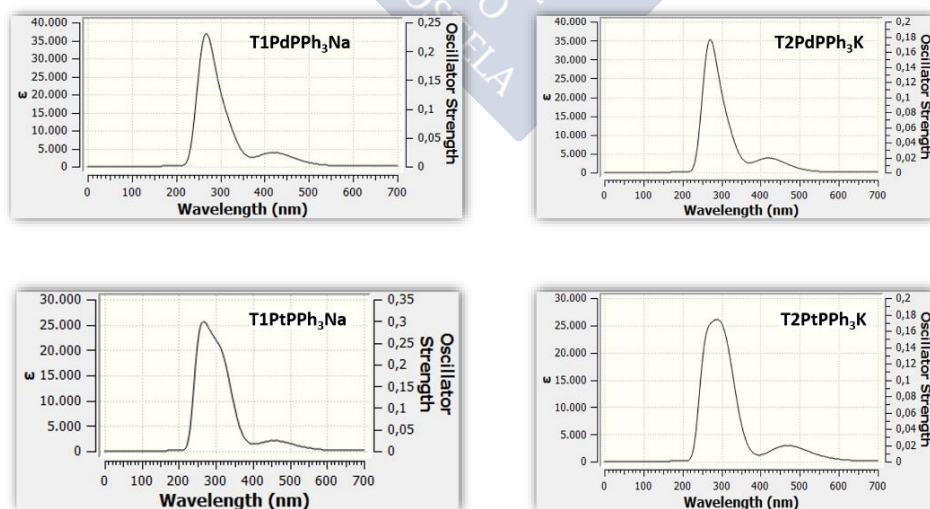


Figura 70: Espectros de UV-Vis calculados para los complejos metálicos.

En un trabajo futuro se debería de estudiar la coordinación con otros metales que puedan interaccionar de manera más drástica con el éter corona, lo que provocaría una variación en la densidad de carga del anillo aromático generando espectros de absorción diferentes.



6.3 Análisis conformacional

Los compuestos objetos de estudio presentan más de una conformación. Por ello, junto con el cálculo de la energía de solvatación y la predicción de espectros de UV-Vis, se ha hecho un análisis conformacional para obtener en cada caso la forma más estable y usarla en este estudio.

A continuación, se muestran las imágenes de las estructuras optimizadas usando el paquete de programas g09.^[216] En este trabajo se han hecho dos tipos de optimizaciones variando el funcional utilizado y el disolvente de la fase en disolución. Se usan los funcionales híbridos B3LYP y PBE0 y el conjunto de bases LANL2DZ, con su correspondiente ECP para los metales (Pd y Pt) y la base estándar 6-31g* para el resto de los átomos. En todos los casos el cálculo de frecuencias no muestra frecuencias imaginarias confirmando el mínimo de energía. Para los cálculos de los compuestos en disolución, los disolventes usados han sido acetona con el funcional B3LYP y metanol con el funcional PBE0 y el modelo para el disolvente ha sido SMD.^[135]

6.3.1 Ligandos

Los ligandos tiosemicarbazona presentan isomería tior/tiona dependiendo de la posición relativa del átomo de azufre que da lugar a los conformeros *E* y *Z*, siendo el primero el más estable por la posibilidad de formar enlaces de hidrógeno intramoleculares (Figura 71)^[79] y, por ello, la única estudiada en esta parte. Estas, además, presentan ocho conformaciones posibles que se forman rotando los centros: MeC=N, S=CNHMe y NHMe (Esquema 21).

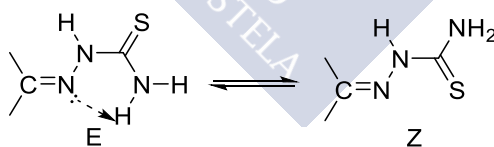
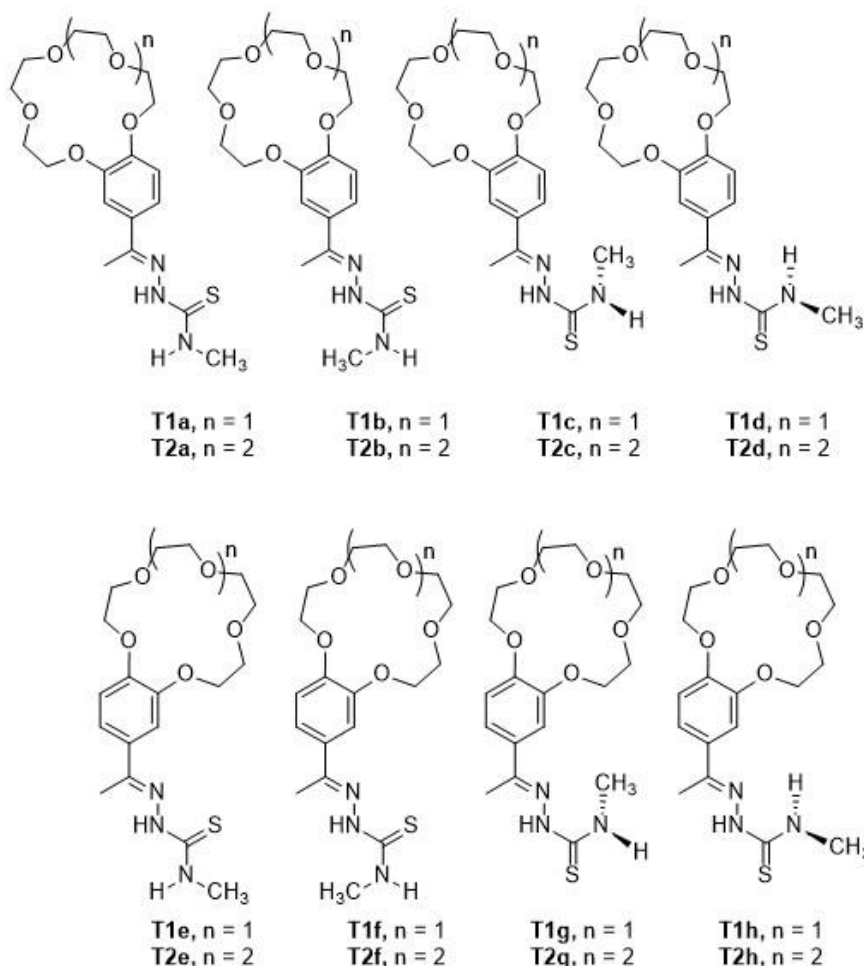


Figura 71: Isomería *E/Z*, donde la flecha de puntos indica el enlace de hidrógeno intramolecular del conformero *E*.

Tanto para el ligando **1** como para el ligando **2** el conformero más estable es el conformero **h** y el segundo más estable es el conformero **d** (Esquema 21), con una diferencia energética muy pequeña, no mayor de 2 kcal/mol. Esto es debido a que posee un enlace de hidrógeno intramolecular y la posición relativa del éter corona con respecto al cuerpo de la tiosemicarbazona es la más propicia a la formación de un macrociclo y por lo tanto la más estable.



Esquema 21: Confórmeros de cada uno de los ligandos alrededor de la estructura de la tiosemicarbazona.

En las Tablas 23, 24, 25 y 26, se presentan los valores de las energías relativas del resto de los confórmeros, tanto de los ligandos libres como los que tienen un metal dentro de la cavidad del éter corona. Como se puede ver, hay mayor diferencia entre la pareja **h** y **d** con el resto de los confórmeros que entre el resto de los confórmeros entre sí. Esto quiere decir que, aunque las diferencias energéticas no sean muy elevadas y probablemente puedan existir todas las conformaciones en disolución, las especies más abundantes son las que forman los confórmeros **h** y **d**.

De los ocho confórmeros estudiados, aquellos que pertenecen a la familia **E** (**c**, **d**, **g** y **h**) se colocan entre los más estables, debido a la posibilidad que tienen de

formar enlaces de hidrógeno intramoleculares; en las Figuras 72, 73, 74 y 75, se han representado estas interacciones mediante una línea discontinua de color verde. Además, hay una diferencia energética que se corresponde con la rotación del grupo NHMe, dando lugar a dos disposiciones de enlace de hidrógeno: i) entre el átomo de nitrógeno imínico y el átomo de hidrógeno amídico ($N\cdots HNMe$) y ii) entre el átomo de nitrógeno imínico y un átomo de hidrógeno del grupo metilo ($N\cdots HCH_2NH$).

En el primer caso el enlace será más energético y por lo tanto más corto (con distancias en el intervalo 2,17–2,21 Å para los derivados de **T1** y 2,18–2,21 Å para los derivados del ligando **T2**). Al comparar entre el ligando libre y el coordinado por el éter corona, se aprecian menos variaciones en las distancias de enlace ($N\cdots HNMe$) entre los conformeros pertenecientes al ligando libre.

En el segundo caso las distancias del enlace de hidrógeno son mayores y varían de 2,60 a 2,71 Å para el caso de los derivados del ligando **T1** y entre 2,58 y 2,71 Å para los derivados del ligando **T2**. Además, no se observa una tendencia entre los valores del enlace de hidrógeno debido a la mayor movilidad del grupo metilo.

Para los conformeros Z (**a**, **b**, **e** y **f**), las diferencias en las energías relativas son menores y se deben a giros en los grupos $MeC=N$ y NHMe. El orden energético de estos conformeros no sigue una tendencia para los diferentes compuestos estudiados, teniendo mayor repercusión la rotación alrededor del grupo $MeC=N$ en la estabilidad relativa. Cabe destacar, que a la hora de la ciclometalación el grupo $MeC=N$ gira y el carbono que se metala es el que se encuentra en posición *meta* al éter corona, dado que la otra conformación está impedida desde un punto de vista estérico.

Por regla general, las diferencias energéticas son menores en disolución ya que están atenuadas por el efecto del disolvente y la presencia de un metal dentro de la cavidad del éter corona las reduce aún más al limitar la movilidad de los ligandos.

Datos de los ligandos

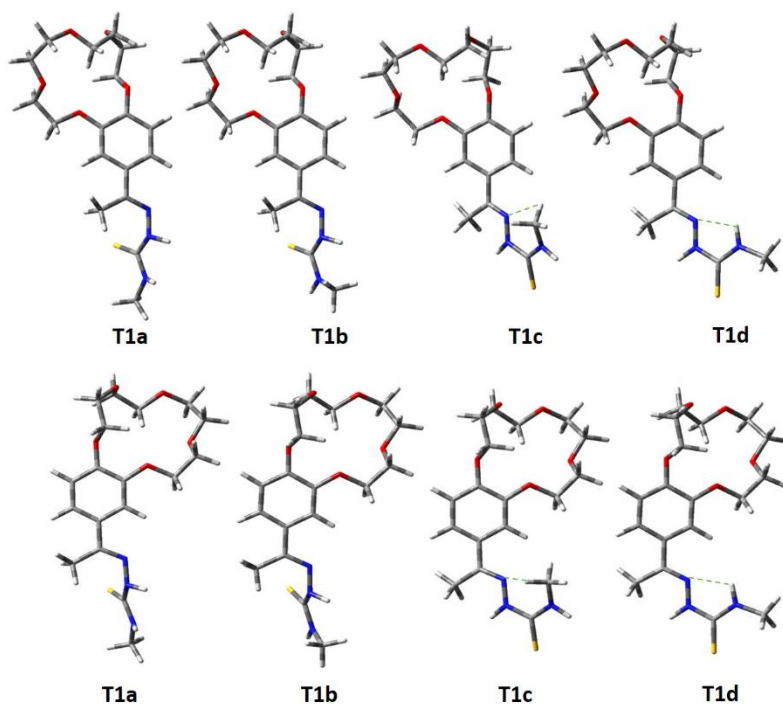


Figura 72: Estructuras optimizadas para **T1** (los enlaces de hidrógeno intramoleculares están marcados en línea verde discontinua).

Tabla 23: Relación de energías (en disolución y en fase gas) del ligando **T1** con respecto al más estable (**T1h**).

Compuesto	$H_{(dis)}/(kcal/mol)$	$H_{(gas)}/(kcal/mol)$
T1h	0,00	0,00
T1d	0,33	0,49
T1g	5,29	5,97
T1c	6,04	6,78
T1f	9,65	11,01
T1e	10,27	11,25
T1b	9,93	11,53
T1a	10,57	11,79

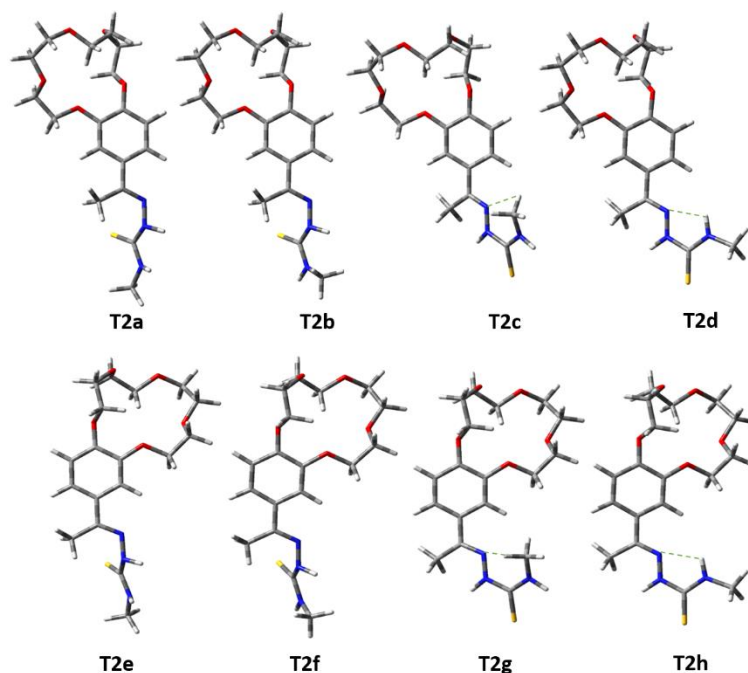


Figura 73: Estructuras optimizadas para T2 (los enlaces de hidrógeno intramoleculares están marcados en línea verde discontinua).

Tabla 24: Relación de energías (en disolución y en fase gas) del ligando **T2** con respecto al más estable (**T2h**).

Compuesto	$H_{(dis)}/(kcal/mol)$	$H_{(gas)}/(kcal/mol)$
T2h	0,00	0,00
T2d	2,38	2,79
T2c	5,78	6,73
T2g	8,10	9,89
T2f	8,71	10,89
T2a	11,07	11,99
T2e	11,66	12,05
T2b	11,70	12,64

Datos de los complejos metálicos

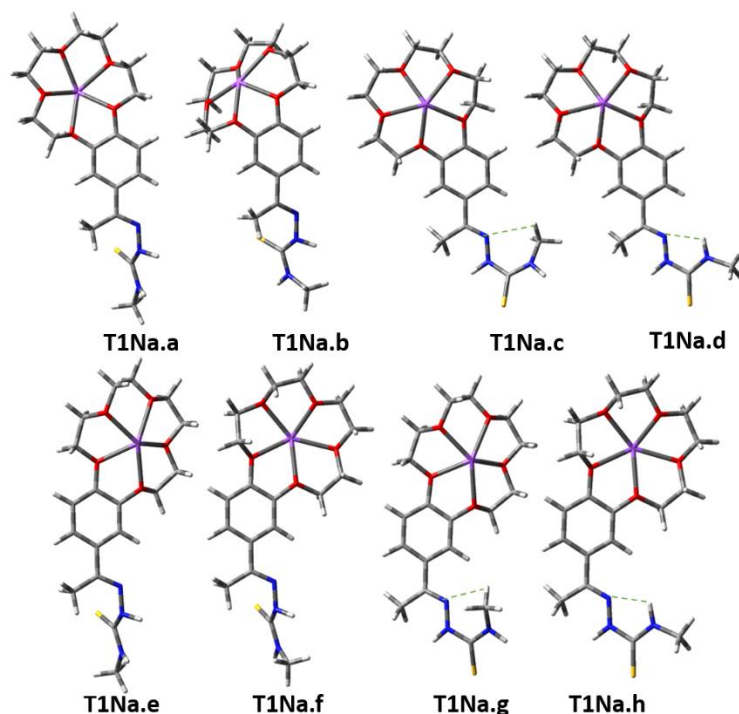


Figura 74: Estructuras optimizadas para **T1Na** (los enlaces de hidrógeno intramoleculares están marcados en línea verde discontinua).

Tabla 25: Relación de energías (en disolución y en fase gas) del ligando **T1Na** con respecto al más estable (**T1hNa**).

Compuesto	$H_{(dis)}/(kcal/mol)$	$H_{(gas)}/(kcal/mol)$
T1hNa	0	0
T1dNa	0,44	0,46
T1gNa	2,93	2,96
T1eNa	7,17	4,85
T1aNa	7,64	5,71
T1bNa	6,33	5,73
T1cNa	6,02	6,44
T1fNa	9,45	7,29

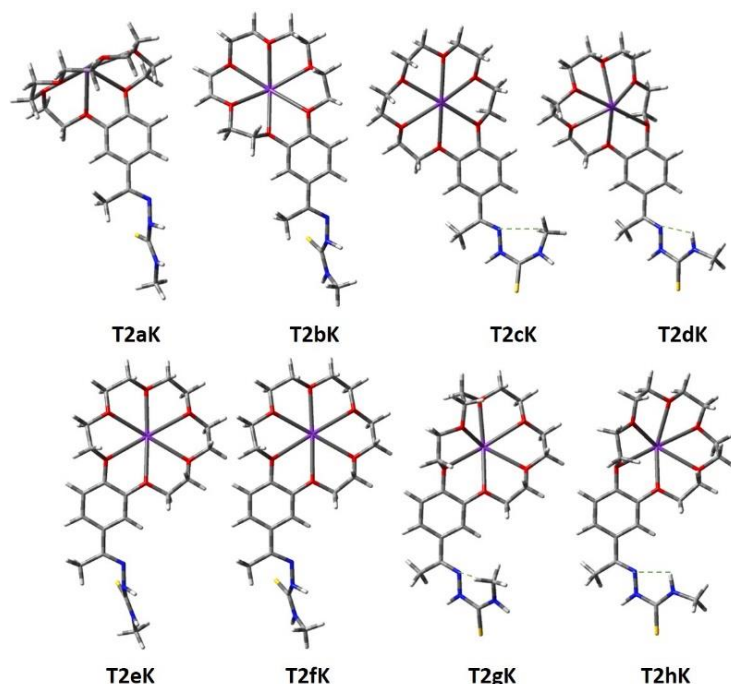


Figura 75: Estructuras optimizadas para **T2K** (los enlaces de hidrógeno intramoleculares están marcados en línea verde discontinua).

Tabla 26: Relación de energías (en disolución y en fase gas) del ligando **T2Na** con respecto al más estable (**T2hNa**).

Compuesto	$H_{(dis)}/(kcal/mol)$	$H_{(gas)}/(kcal/mol)$
T2hK	0,13	0,00
T2dK	0,00	0,51
T2cK	4,13	5,19
T2gK	4,77	5,50
T2fK	7,61	6,19
T2eK	8,23	6,34
T2aK	8,42	8,87
T2bK	8,69	9,41

6.3.2 Metaloligandos y complejos metálicos

De cada uno de los compuestos analizados se han encontrado dos conformeros generados por la rotación del grupo NHMe. Se estudiaron las dos posiciones extremas, una en la cual el grupo Me apunta hacia el lado donde está el ligando trifenilfosfina (conformero b) y la opuesta (conformero a). Una vez optimizadas todas las estructuras la tendencia es que el conformero más estable es el que tiene el grupo metilo orientado hacia el lado opuesto del ligando trifenilfosfina (conformero a). Las diferencias de entalpías entre los dos conformeros, tanto en fase gas como en disolución no son muy elevadas (siempre menores de 2 kcal/mol), lo que significa libre rotación alrededor del átomo de nitrógeno del grupo NHMe tanto en disolución como en fase gas pudiendo coexistir ambas especies en los dos medios. Esta tendencia es consistente tanto en los metaloligandos como en los complejos metálicos. El compuesto **T2PdPPh₃K** sigue la tendencia opuesta, si bien las diferencias energéticas también son las más pequeñas y podrían caer dentro del error del programa.

En el caso de las optimizaciones del metaloligando en las cuales el disolvente es metanol, además de los conformeros derivados de la rotación del grupo NHMe, también se ha estudiado la diferencia energética entre las formas abierta y cerrada del éter corona con respecto a la posición de los átomos de oxígeno. Esto se ha hecho dada la posible interacción que pueden tener los átomos de oxígeno del éter corona con el metanol mediante enlaces de hidrógeno. Los resultados de este estudio permiten concluir que en todos los casos la forma más estable se corresponde con aquella en la cual todos los átomos de oxígeno se encuentran dirigidos hacia el interior del macrociclo, o lo que es lo mismo, la forma cerrada (Tablas 28, 30, 32 y 34).

Datos de los metaloligandos

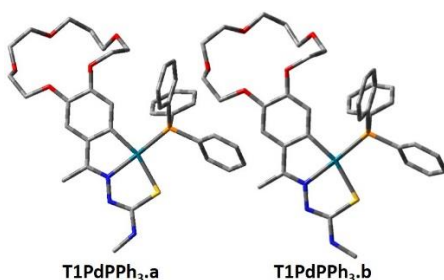


Figura 76: Estructuras calculadas para el compuesto **T1PdPPh₃** con el funcional híbrido B3LYP.

Tabla 27: Energías relativas al conformero más estable para el compuesto **T1PdPPh₃**, usando el funcional híbrido B3LYP y disolvente acetona.

Compuesto	H _(dis) /(kcal/mol)	H _(gas) /(kcal/mol)
T1PdPPh ₃ .a	0	0
T1PdPPh ₃ .b	1,37	1,70

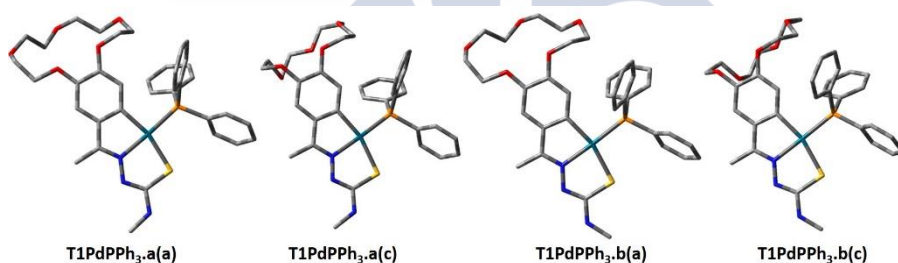


Figura 77: Estructuras calculadas para el compuesto **T1PdPPh₃**, usando el funcional PBE0.

Tabla 28: Energías relativas al conformero más estable para el compuesto **T1PdPPh₃**, usando el funcional híbrido PBE0 y disolvente metanol.

Compuesto	H _(dis) /(kcal/mol)	H _(gas) /(kcal/mol)
T1PdPPh ₃ .a(c)	0	0
T1PdPPh ₃ .b(c)	2,07	1,33
T1PdPPh ₃ .a(a)	3,53	-
T1PdPPh ₃ .b(a)	5,08	-

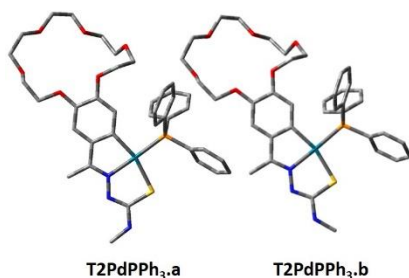


Figura 78: Estructuras calculadas para el compuesto **T2PdPPH₃** con el funcional híbrido B3LYP.

Tabla 29: Energías relativas al conformero más estable para el compuesto **T2PdPPH₃**, usando el funcional híbrido B3LYP y disolvente acetona.

Compuesto	H _(dis) /(kcal/mol)	H _(gas) /(kcal/mol)
T2PdPPH ₃ ,a	0	0
T2PdPPH ₃ ,b	1,37	1,70

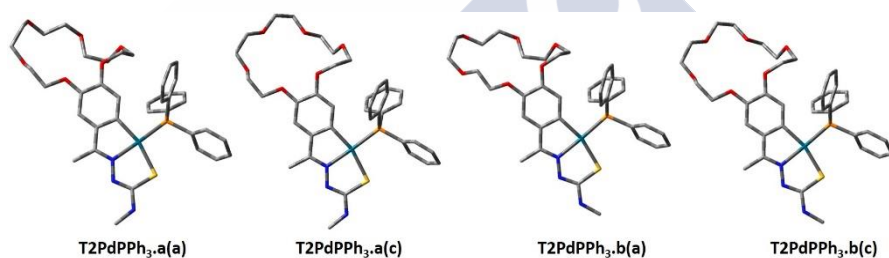


Figura 79: Estructuras calculadas para el compuesto **T2PdPPH₃**.

Tabla 30: Energías relativas al conformero más estable para el compuesto **T2PdPPH₃**, usando el funcional híbrido PBE0 y disolvente metanol.

Compuesto	H _(dis) /(kcal/mol)	H _(gas) /(kcal/mol)
T2PdPPH ₃ ,a(c)	0	0
T2PdPPH ₃ ,b(c)	1,57	1,31
T2PdPPH ₃ ,a(a)	2,85	-
T2PdPPH ₃ ,b(a)	5,93	-

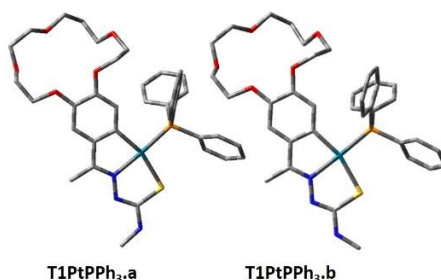


Figura 80: Estructuras calculadas para el compuesto **T1PtPPh₃**.

Tabla 31: Energías relativas al conformero más estable para el compuesto **T1PtPPh₃**, usando el funcional híbrido B3LYP.

Compuesto	H _(dis) /(kcal/mol)	H _(gas) /(kcal/mol)
T1PtPPh ₃ .a	0	0
T1PtPPh ₃ .b	1,38	1,63

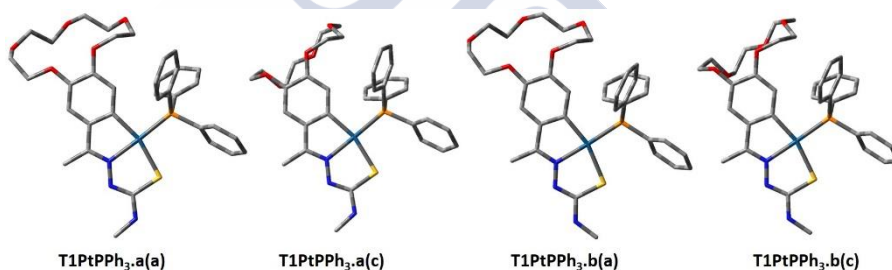


Figura 81: Estructuras calculadas para el compuesto **T1PtPPh₃**, usando el funcional PBE0.

Tabla 32: Energías relativas al conformero más estable para el compuesto **T1PtPPh₃**, usando el funcional híbrido PBE0 y disolvente metanol.

Compuesto	H _(dis) /(kcal/mol)	H _(gas) /(kcal/mol)
T1PtPPh ₃ .a(c)	0	0
T1PtPPh ₃ .b(c)	1,56	1,38
T1PtPPh ₃ .a(a)	2,86	-
T1PtPPh ₃ .b(a)	4,55	-

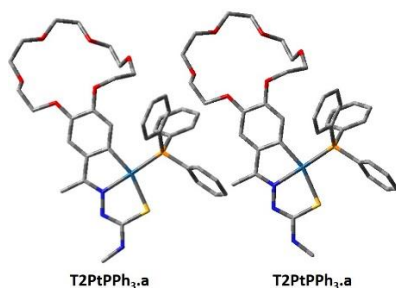


Figura 82: Estructuras calculadas para el compuesto **T2PtPPH₃**.

Tabla 33: Energías relativas al conformero más estable para el compuesto **T2PtPPH₃**, usando el funcional híbrido B3LYP y disolvente acetona.

Compuesto	H _(dis) /(kcal/mol)	H _(gas) /(kcal/mol)
T2PtPPH ₃ .a	0	0
T2PtPPH ₃ .b	1,39	1,67

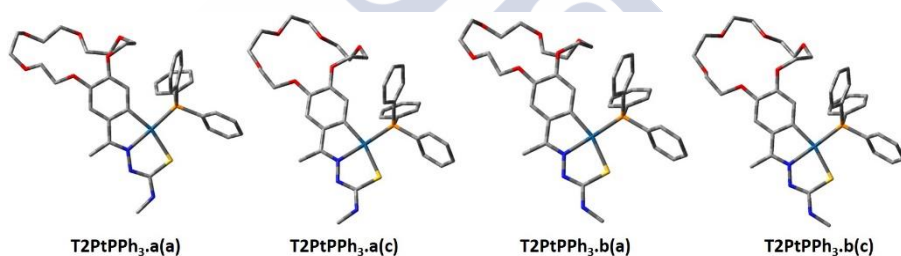


Figura 83: Estructuras calculadas para el compuesto **T2PtPPH₃**, usando el funcional PBE0.

Tabla 34: Energías relativas al conformero más estable para el compuesto **T2PtPPH₃**, usando el funcional híbrido PBE0 y disolvente metanol.

Compuesto	H _(dis) /(kcal/mol)	H _(gas) /(kcal/mol)
T2PtPPH ₃ .a(c)	0	0
T2PtPPH ₃ .b(c)	1,59	1,34
T2PtPPH ₃ .a(a)	4,40	-
T2PtPPH ₃ .b(a)	5,93	-

Datos de los complejos metálicos

En este caso solo se presenta una pareja de estructuras optimizadas, dado que las diferencias entre las estructuras obtenidas usando uno u otro método son poco apreciables.

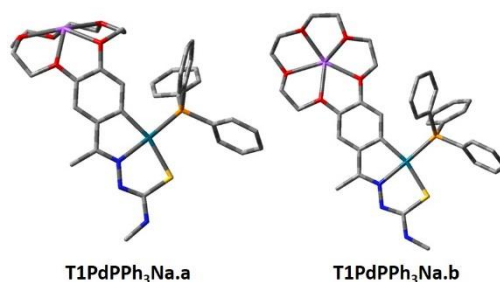


Figura 84: Estructuras calculadas para el compuesto **T1PdPPH₃Na**.

Tabla 35: Energías relativas al conformero más estable para el compuesto **T1PdPPH₃Na**, usando el funcional híbrido B3LYP.

Compuesto	H(gas)/(kcal/mol)	H(dis)/(kcal/mol)
T1PdPPH ₃ Na.a	0	0
T1PdPPH ₃ Na.b	1,23	1,74

Tabla 36: Energías relativas al conformero más estable para el compuesto **T1PdPPH₃Na**, usando el funcional híbrido PBE0.

Compuesto	H _(gas) /(kcal/mol)	H _(dis) /(kcal/mol)
T1PdPPH ₃ Na.a	0	0
T1PdPPH ₃ Na.b	1,23	1,74

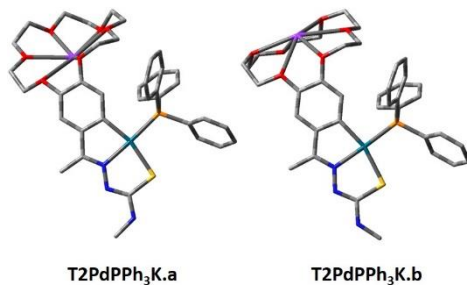


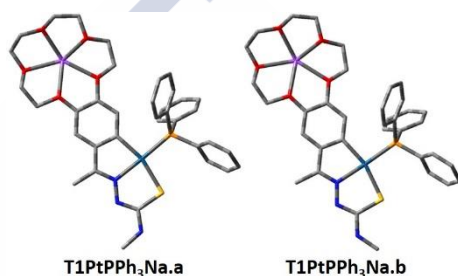
Figura 85: Estructuras calculadas para el compuesto **T2PdPPH₃K**.

Tabla 37: Energías relativas al conformero más estable para el compuesto **T2PdPPh₃K**, usando el funcional híbrido B3LYP.

Compuesto	H _(gas) /(kcal/mol)	H _(dis) /(kcal/mol)
T2PdPPh₃K.a	1,07	0,17
T2PdPPh₃K.b	0	0

Tabla 38: Energías relativas al conformero más estable para el compuesto **T2PdPPh₃K**, usando el funcional híbrido PBE0.

Compuesto	H _(gas) /(kcal/mol)	H _(dis) /(kcal/mol)
T2PdPPh₃K.a	1,17	0
T2PdPPh₃K.b	0	0,56

**Figura 86:** Estructuras calculadas para el compuesto **T1PtPPh₃Na**.**Tabla 39:** Energías relativas al conformero más estable para el compuesto **T1PtPPh₃Na**, usando el funcional híbrido B3LYP.

Compuesto	H _(gas) /(kcal/mol)	H _(dis) /(kcal/mol)
T1PtPPh₃Na.a	0	0
T1PtPPh₃Na.b	0,96	1,60

Tabla 40: Energías relativas al conformero más estable para el compuesto **T1PdPPh₃Na**, usando el funcional híbrido PBE0.

Compuesto	H _(gas) /(kcal/mol)	H _(dis) /(kcal/mol)
T1PtPPh₃Na.a	0	0
T1PtPPh₃Na.b	0,96	0,84

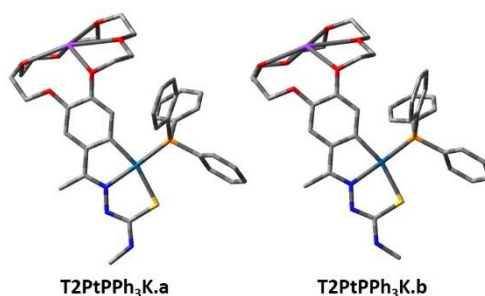


Figura 87: Estructuras calculadas para el compuesto **T2PtPPh₃K**.

Tabla 41: Energías relativas al conformero más estable para el compuesto **T2PtPPh₃K**, usando el funcional híbrido B3LYP.

Compuesto	H _(gas) /(kcal/mol)	H _(dis) /(kcal/mol)
T2PtPPh ₃ K.a	0	0
T2PtPPh ₃ K.b	1,06	1,67

Tabla 42: Energías relativas al conformero más estable para el compuesto **T2PtPPh₃K**, usando el funcional híbrido PBE0.

Compuesto	H _(gas) /(kcal/mol)	H _(dis) /(kcal/mol)
T2PtPPh ₃ K.a	0	0
T2PtPPh ₃ K.b	1,00	1,60

6.4 Comparación

A la hora de validar el método de cálculo utilizado, la estructura experimental fue comparada con la estructura teórica para los compuestos **T1** y **T2PtPPh₃** (Figuras 88 y 89), para lo cual se ha usado el programa Mercury. La similitud y solapamiento entre las dos estructuras sugiere que el método utilizado para los cálculos es adecuado y consistente.

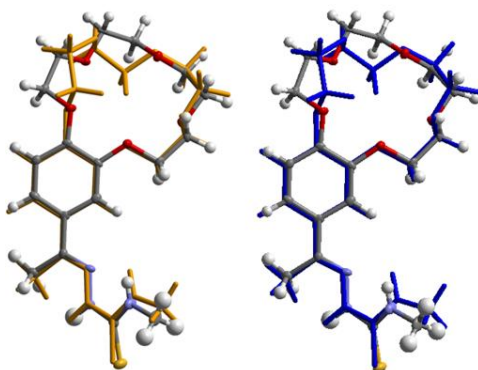


Figura 88: Superposición de la estructura experimental con la calculada en acetona (en azul a la izquierda) y en fase gas (en amarillo a la derecha) para el compuesto **T1**.

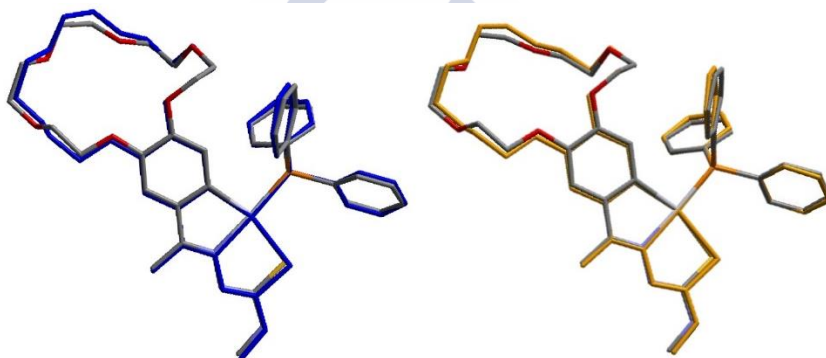


Figura 89: Superposición de la estructura experimental con la calculada en acetona (en azul a la izquierda) y en fase gas (en amarillo a la derecha) para el compuesto **T2PtPPh₃**, se han omitido los átomos de hidrógeno para mayor claridad.

6.5 Conclusiones

- Los ligandos presentan mejor interacción Host—Guest con metales alcalinos que los derivados ciclometalados objeto de estudio, esto es debido a que presentan una mayor flexibilidad estructural y por lo tanto una menor necesidad energética para proceder a la preorganización necesaria para la coordinación al catión metálico dentro de la cavidad del éter corona.

- Las tiosemicarbazonas prefieren adoptar una conformación *E* cuando están libres, aunque luego a la hora de la ciclometalación presentan una disposición *Z*.
- La rotación alrededor de los grupos NHMe y MeC=N no afecta de manera perceptible a la estabilidad relativa de la molécula en los conformeros *Z*. Sin embargo, la rotación del grupo NHMe en los conformeros *E* determina su estabilidad relativa. Aun así, probablemente en disolución existan todas las conformaciones.
- A la hora de estudiar los metaloligandos en un disolvente prótico como metanol, se ha comprobado que son más estables los conformeros en los que los átomos de oxígeno se encuentran orientados hacia el interior de la cavidad del macrociclo (conformación cerrada). Si bien cabe señalar que las diferencias energéticas son muy pequeñas.
- Las estructuras experimentales de los compuestos **1** y **2PtPPh₃** sirven como método de validación del nivel teórico del cálculo, el cual se extiende al resto de compuestos estudiados por semejanza estructural.
- El estudio de la posibilidad de seguir la coordinación de los metaloligandos a cationes alcalinos (Na⁺ y K⁺) mediante espectroscopía UV-Vis concluye que dicha técnica espectroscópica no daría resultados significativos de la coordinación. Habría que repetir el estudio con otros cationes que, introducidos en la cavidad del éter corona, provoquen cambios en el pseudosistema π y que favorezcan su detección por medios espectroscópicos.



7 Estudio usando cálculos teóricos de DFT de un nuevo mecanismo para la reacción de Suzuki–Miyaura



La obtención de enlaces C–C es un proceso complicado en química sintética ya que implica, por regla general, una serie de pasos intermedios en cada uno de los cuales exige la purificación del producto. Esta situación provoca que, además de dilatar los tiempos de reacción, el rendimiento global de la reacción también sea bajo. En muchos de estos casos, los metales de transición pueden jugar un papel importante actuando como catalizadores. Por un lado, forman intermedios de reacción que ayudan a acelerar el proceso disminuyendo la energía de activación y, por otro, reducen el número de pasos aumentando el rendimiento global con un número menor de subproductos.

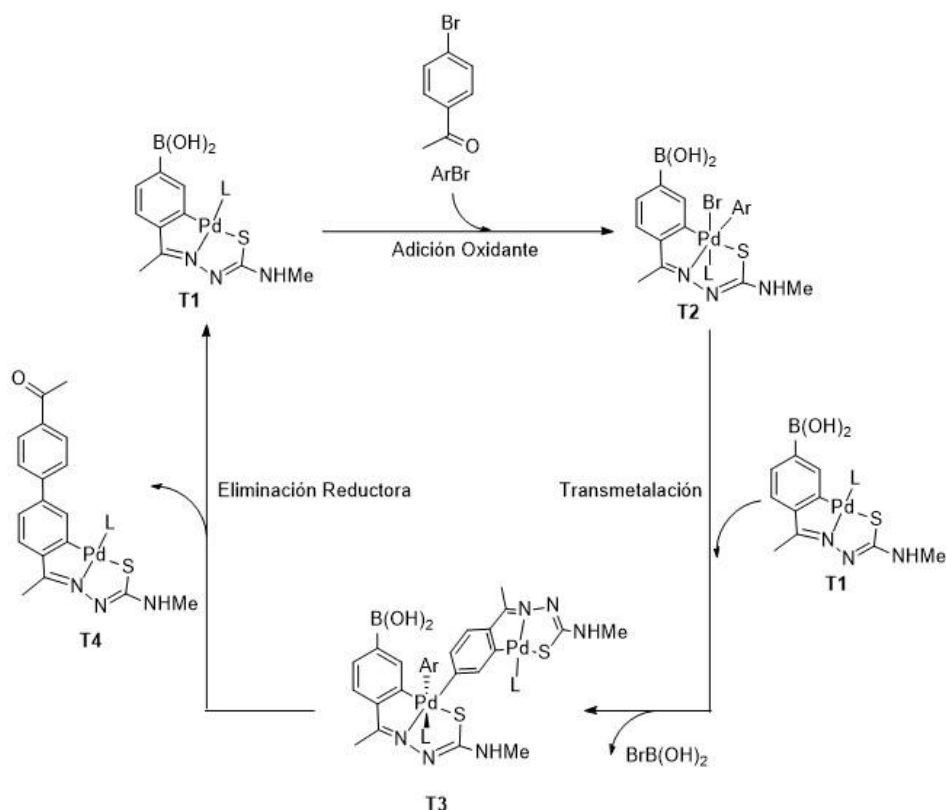
De entre todas las reacciones que se pueden utilizar para la formación de enlaces C–C las de acoplamiento cruzado (*cross-coupling*) son las más importantes. Estas consiguen la formación del enlace C–C en un único paso y usan como catalizador derivados de paladio comerciales, tales como $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ o $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$. Ejemplos de estas son: la reacción de Mizoroki-Heck,^[217,218] Suzuki-Miyaura,^[219] Negishi^[220] y Stille,^[221] entre otras.

Aunque existen catalizadores comerciales, como los indicados en el párrafo anterior, desde que Herrman^[222] propuso por primera vez un paladacilo como catalizador para la reacción de Heck, este tipo de compuestos surgieron como una alternativa más que plausible y actualmente muchas reacciones de acoplamiento presentan paladaciclos como catalizadores. Esto fue debido a la gran estabilidad de los paladaciclos en presencia tanto de aire como de humedad o incluso a temperaturas elevadas. Además, modificando los ligandos utilizados se ha logrado controlar la estereoquímica de los productos obtenidos. Como consecuencia de ello, la investigación en el campo de los paladaciclos aumentó drásticamente en los últimos años.^[71,223]

Concretamente, el acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura es una reacción catalizada por sales de paladio para formar enlaces entre dos carbonos sp^2 partiendo de un haluro de arilo y un derivado borónico. Clásicamente,^[224] tanto para compuestos en los que el catalizador es un complejo de $\text{Pd}(0)$ o de $\text{Pd}(\text{II})$, se ha propuesto mecanismo $\text{Pd}(0)/\text{Pd}(\text{II})$.^[225] Sin embargo, estudios recientes como el de Vicente *et al.*^[33] que aislaron un intermedio de $\text{Pd}(\text{IV})$ en la reacción de Heck, sugieren la alternativa $\text{Pd}(\text{II})/\text{Pd}(\text{IV})$ para este tipo de reacciones cuando el catalizador es una especie de $\text{Pd}(\text{II})$.^[226]

Tras los resultados obtenidos experimentalmente en nuestro grupo de investigación,^[142] se ha propuesto un nuevo mecanismo para la reacción de

Suzuki en el caso de compuestos que contengan un derivado borónico en la estructura (Esquema 22). Aunque la dicotomía entre ambos mecanismos sigue vigente, en el presente caso el estudio teórico mediante cálculos DFT permite afirmar que el de Pd(II)/Pd(IV) sería el preferido frente al de Pd(0)/Pd(II).



Esquema 22: Ciclo catalítico Pd(II)/Pd(IV) propuesto para la reacción de Suzuki. $\text{L} = \text{PPh}_3$. Para la nomenclatura de los compuestos en este capítulo se usa la letra T, puesto que su estudio es solamente teórico.

Los pasos del mecanismo de la reacción son: una adición oxidante seguida de una transmetalación y por último una eliminación reductora en la cual se recupera el catalizador y se obtiene el producto deseado (**T4**). Este nuevo ciclo presenta dos diferencias frente al de Pd(0)/Pd(II), la primera es la oxidación de Pd(II) a Pd(IV) y la segunda es la hipótesis de un intermedio que contenga tanto los sustratos como el catalizador dentro de la misma estructura, el compuesto **T2**.

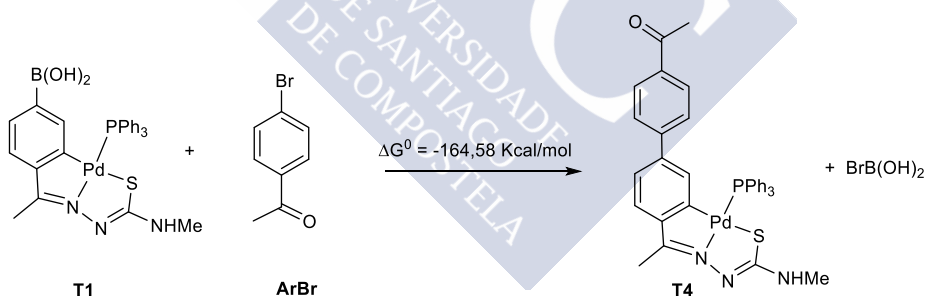
Por último, este mecanismo implica el concepto de *autocatálisis*, lo que quiere decir que la reacción transcurre sin la presencia de un catalizador externo, siendo el propio compuesto metalado el que ejerce tal función lo cual presenta una interesante vía en el estudio para este tipo de compuestos ciclometalados.

7.1 Cálculos teóricos

Para estudiar la viabilidad y energías del mecanismo propuesto se han realizado cálculos DFT usando Gaussian 09^[216] de dos de las reacciones del mismo: la reacción global (Esquema 23) y el producto de la adición oxidante (Esquema 24). En ambos casos, todos los compuestos fueron optimizados usando el funcional M06 y la base ECP28MDF_GUESS^[227] para el paladio y 6-31G(d) para el resto de los átomos, siguiendo ejemplos previos en la bibliografía con sistemas semejantes^[145,228] (M06/ECP28MDF_GUESS^[227]/6-31G(d)). El cálculo de frecuencias confirma el estado estacionario. Así mismo, para el caso de los compuestos **T1**, **T2** y **T4**, también se estudiaron todos los posibles conformeros.

7.1.1 Reacción global

Se supone una reacción global en la cual de los compuestos de partida se obtiene el producto deseado y el subproducto generado en la transmetalación (BrB(OH)_2).



Esquema 23: Reacción global del ciclo.

El incremento de G° para la reacción global de catálisis viene dado por:

$$\text{Ecuación 3: } \Delta G^\circ_{\text{reacción}} = (G^\circ \text{T4} + G^\circ \text{BrB(OH)}_2) - (G^\circ \text{T1} + G^\circ \text{ArBr})$$

El valor de ΔG° para producir el compuesto **T4**, es *ca.* -164 Kcal/mol, lo que demuestra que la reacción es favorable, hecho corroborado por la presencia de cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X del compuesto **T4** que confirma la estructura propuesta. Para comprobar la viabilidad del modelo

empleado se han superpuesto la estructura teórica con la experimental usando para ello el programa Mercury (Figura 90). El grado de solapamiento es muy elevado, lo que muestra lo apropiado del método teórico empleado.

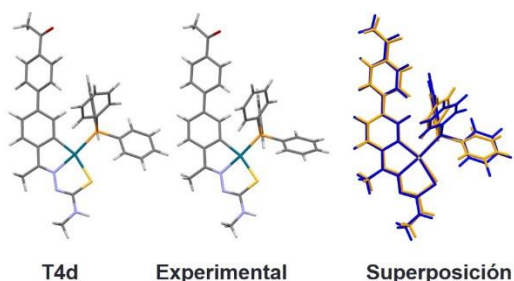


Figura 90: Comparación entre las estructuras teórica (azul) y experimental (naranja) para el producto de la reacción de Suzuki, el compuesto **T4**.

Además, para los compuestos **T1** y **T4** también se han estudiado sus posibles conformeros para lo cual se variaron las posiciones alrededor de los grupos NHMe y COMe dando lugar a dos (Figura 91) y cuatro (Figura 92) estructuras, respectivamente. A continuación, se presentan las estructuras optimizadas, así como la relación de las energías relativas al conformero más estable.

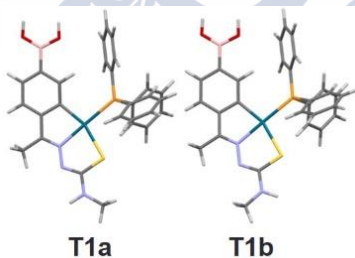


Figura 91: estructuras de los dos conformeros originados al rotar el grupo NHMe del compuesto **T1**.

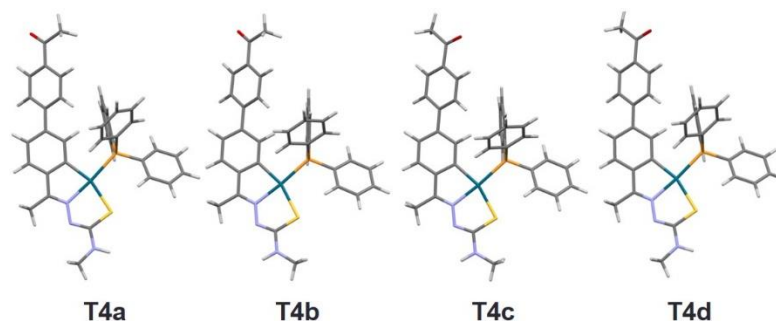


Figura 92: estructuras de los cuatro conformeros originados al rotar los grupos NHMe y COMe para del compuesto **T4**.

El resultado del cálculo de las entalpías relativas (Tablas 43 y 44) indica que no hay diferencia energética notable tanto para los conformeros derivados de **T1** como para los derivados de **T4**. En ambos casos se han usado los valores de G^0 relativos al conformero más estable para el cálculo de ΔG^0 de la reacción global.

Tabla 43: Energías relativas de los conformeros del compuesto **T1**.

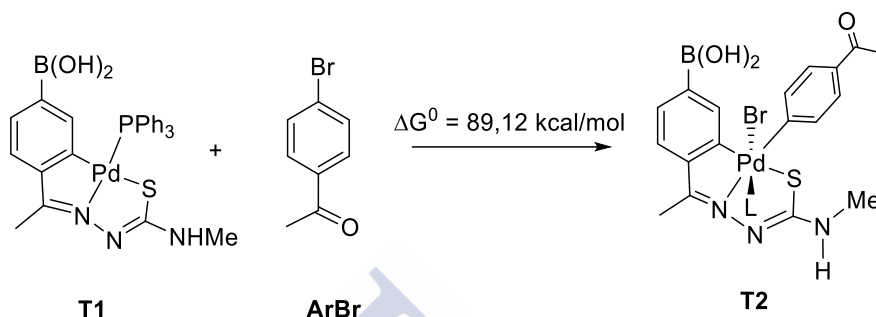
Compuesto	H / (kcal/mol)
T1b	0
T1a	1,64

Tabla 44: Energías relativas de los conformeros del compuesto **T4**.

Compuesto	H / (kcal/mol)
T4d	0
T4a	0,29
T4c	0,97
T4b	1,14

7.1.2 Reacción de adición oxidante

La segunda parte consiste en el estudio de la primera de las reacciones del ciclo: la adición oxidante, puesto que en este tipo de procesos es la etapa limitante de la velocidad de reacción.^[229]



Esquema 24: Reacción de adición oxidante.

El cálculo de la energía de activación (89,12 kcal/mol) se ha realizado usando una ecuación semejante a la Ecuación 3. El valor obtenido está claramente compensado por el valor de ΔG^0 de la reacción global. Este dato corrobora el mecanismo de reacción propuesto a raíz de los datos experimentales.

Por último, en el caso del compuesto **T2**, en el cual confluyen todos los componentes de la reacción de Suzuki (el derivado borónico, el haluro de arilo y el catalizador), se han estudiado las conformaciones *cis* (**T2a** a **T2d**) y *trans* (**T2e** a **T2h**) y, dentro de estas, las ocho estructuras cónfórmers que aparecen al rotar los grupos NHMe y COMe (Figura 93).

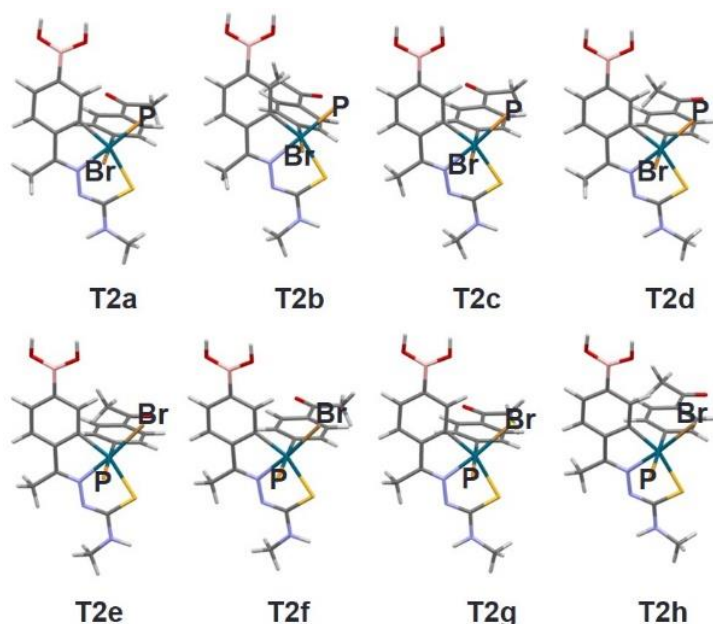


Figura 93: estructuras de los ocho conforméros del compuesto T2. L = PPh_3

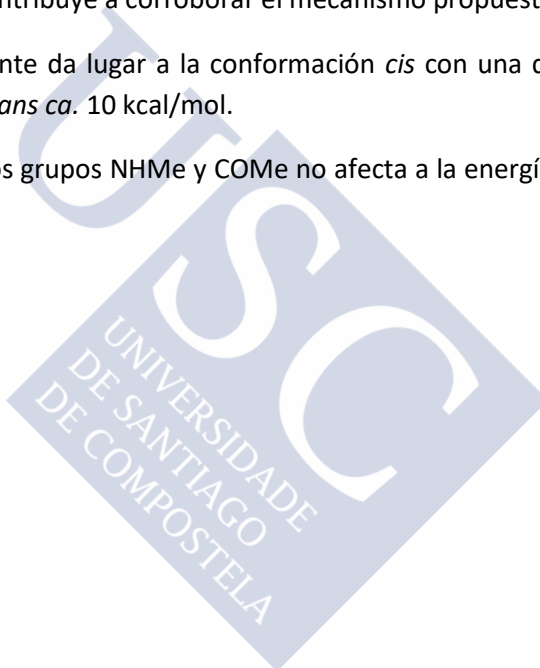
Del análisis de los conforméros anteriores se puede extraer que la adición oxidante debe dar lugar al isómero *cis* ya que presenta una diferencia energética con respecto a la conformación *trans* *ca.* 10 kcal/mol. Además, las diferentes posiciones de los grupos NHMe y COMe no interfieren en la relativa estabilidad de los conforméros, como se puede ver en la Tabla 45.

Tabla 45: Energías relativas de los conforméros del compuesto T2.

Compuesto	H / (kcal/mol)
T2f	0
T2e	0,26
T2g	1,39
T2h	1,79
T2b	10,95
T2c	11,33
T2a	12,56
T2d	12,56

7.2 Conclusiones

- Los cálculos realizados para el estudio tanto de la reacción de adición oxidante como de la reacción global presentan buena correlación con la parte experimental. Hecho corroborado por el solapamiento de la estructura teórica de **T4d** con la estructura experimental.
- La reacción global es termodinámicamente favorable ($\Delta G^\circ = -164$ kcal/mol).
- El cálculo de ΔG° para la adición oxidante da como resultado un valor de 89,12 kcal/mol, el cual se ve compensado con el valor de la reacción global, lo que contribuye a corroborar el mecanismo propuesto.
- La adición oxidante da lugar a la conformación *cis* con una diferencia energética *cis/trans* ca. 10 kcal/mol.
- La rotación de los grupos NHMe y COMe no afecta a la energía relativa de la molécula.



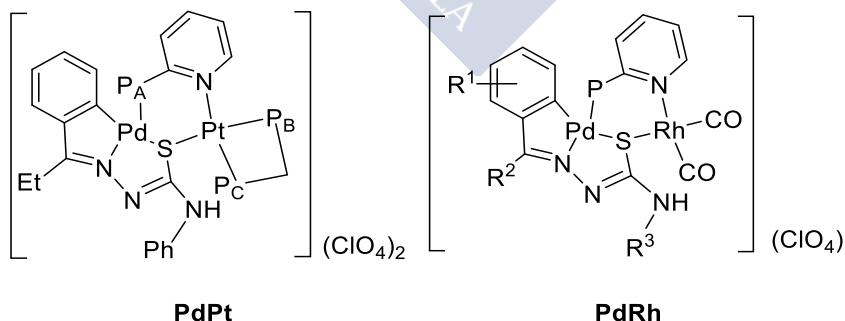
8 Estudio estructural de los compuestos heterodinucleares (PdPt) y (PdRh)



Como se ha mencionado previamente, los compuestos ciclometalados forman una familia muy versátil. No solo por la variedad de estructuras que presentan,^[159] sino también por las abundantes aplicaciones que muestran, *e. g.* en células fotovoltaicas de paneles solares o en catálisis, entre otras.^[230,231] En particular, los paladaciclos actúan como buenos catalizadores.^[232]

Los ligandos tiosemicarbazona pueden reaccionar con sales de paladio en forma tiol actuando como tridentados [C, N, S] ocupando tres de las cuatro posiciones de la esfera de coordinación plano cuadrada del metal dando lugar a estructuras tetranucleares.^[158] Al hacer reaccionar este tipo de compuestos con una difosfina de cadena corta en una relación molar (tetramero:fosfina) 1:4^[60] se obtiene un derivado metálico con dos átomos donadores de carga [X, S] (X = P o N); es decir, un metaloligando bidentado. Los metaloligandos obtenidos son generalmente sólidos estables que se pueden someter a una segunda reacción con otra sal metálica, originando compuestos homo- o heterodinucleares dependiendo de las condiciones de reacción. En algunos casos, estos metaloligandos incluso se pueden usar para combinar dos compuestos ciclometalados derivados de diferentes ligandos como pueden ser una tiosemicarbazona y una base de Schiff.^[163]

La coordinación de los metaloligandos anteriores con un segundo metal suele ser lábil, lo que implica que los compuestos homo- y heterobimetálicos resultantes podrían ser fuente de metales en futuras reacciones de catálisis. Teniendo en cuenta esto, y con el objetivo de obtener nuevas especies catalizadoras, se ha hecho un estudio estructural de los dos compuestos heterobimetálicos que se muestran en el Esquema 25.^[207]



Esquema 25: Compuestos heterodinucleares (**PdPt**) y (**PdRh**). Donde P = PPh₂.

Los compuestos de estudio (**PdPt** y **PdRh**) tienen en común que ambos son heterobimetálicos y que contienen un anillo central bimetálico compuesto por seis átomos diferentes. Este tipo de complejos se consigue gracias al uso de la difenil-2piridilfosfina (PPh₂py) que posee dos átomos donadores diferentes (N y P).

Siguiendo los estudios de Cremer y Pople,^[233] este tipo de anillos pueden tener dos conformaciones extremas dependiendo del valor de los ángulos θ y ϕ : tipo bote y tipo silla, existiendo entre ambas varias posibilidades (Figura 94).

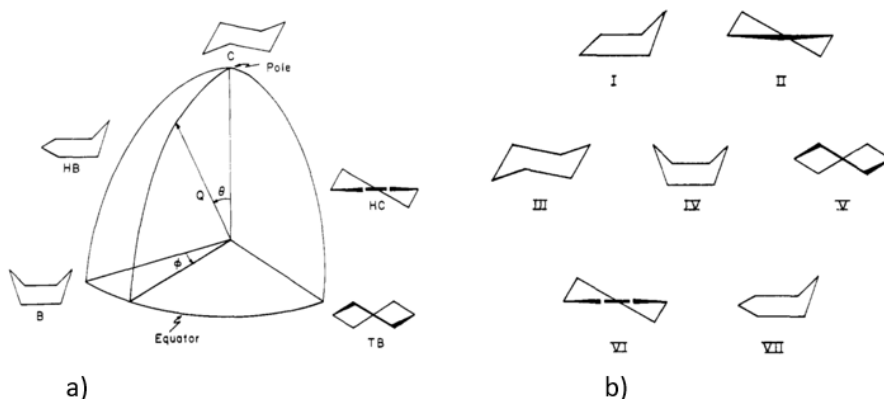


Figura 94: a) Cálculo de los ángulos θ y ϕ usando coordenadas polares. b) Ejemplo de las diferentes conformaciones de un anillo de seis miembros.

El primer paso ha sido calcular los parámetros de Cremer y Pople para las estructuras experimentales, esto se ha hecho usando el programa PLATON (incluido dentro del paquete de programas WingX) y los resultados se muestran en la Tabla 46. Las conformaciones de los anillos son de *bote distorsionado* (V) para el compuesto **PdPt** y entre *bote distorsionado* (V) y $\frac{1}{2}$ *silla* (VII) para el compuesto **PdRh**.

Tabla 46: Parámetros de Cremer y Pople para los compuestos de partida.

Compuesto	Q/Å	$\theta/^\circ$	$\phi/^\circ$
PdPt	1,50(19)	63,71(11)	32,57(13)
PdRh	1,51(12)	113,56(6)	269,39(7)

Esta diferencia entre ambas conformaciones es debida a la interacción de π - π *stacking* entre el anillo aromático de la PPh₂py y uno de los protones en *orto* del

ligando quelato dppm sobre el platino (Figura 95) desplazándolo en la dirección de la interacción.

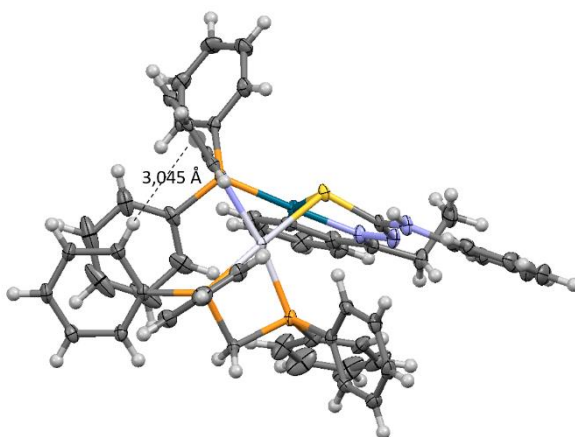


Figura 95: Detalle de la interacción π - π *stacking* en el compuesto **PdPt**.

La segunda parte del estudio consistió en el estudio teórico de una serie de conformeros derivados de los compuestos **PdPt** y **PdRh**. Para ello se ha partido de las estructuras experimentales y se han analizado las diferentes conformaciones con respecto al ángulo Pd-S-M, mediante cálculos DFT.

A continuación, se muestran las imágenes de las estructuras optimizadas usando el paquete de programas g09.^[216] Se ha usado el funcional híbrido B3LYP y el conjunto de bases LANL2DZ, con su correspondiente ECP para los metales (Pd, Pt y Rh) y la base estándar 6-31g* para el resto de los átomos (B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d)). En todos los casos, el cálculo de frecuencias no mostró frecuencias imaginarias, confirmando el mínimo de energía. Para la generación de las estructuras de los diferentes conformeros se ha optado por conservar la disposición del anillo de seis miembros que forman el *core*. Si bien, se ha estudiado la posición relativa del grupo del segundo metal con respecto al plano formado por la parte ciclometalada. En este caso se han obtenido dos conformaciones extremas: con el segundo metal hacia delante y con el segundo metal hacia atrás. Por otra parte, se ha estudiado la rotación del grupo NHR en sus dos disposiciones más extremas. O lo que es lo mismo, el grupo R enfrenteado al plano del segundo metal o alejado de este.

8.1 Estudio teórico de PdRh

En el caso de los confórmers de PdRh, éstos se forman por la variación de un grupo $\text{Rh}(\text{CO})_2$ y la rotación de un grupo metilo (NHMe), como se puede observar en la Figura 96.

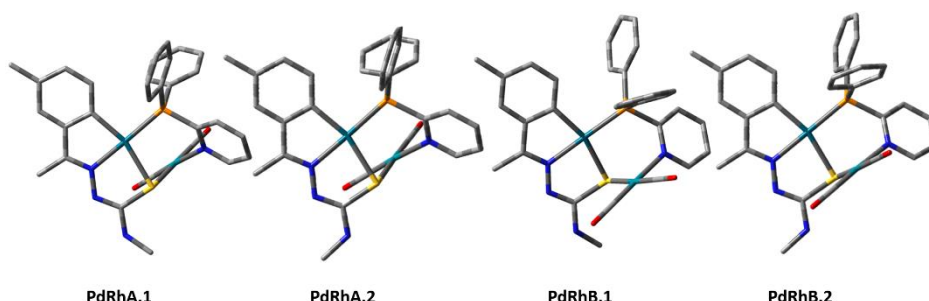


Figura 96: Estructuras optimizadas para los confórmers del compuesto **PdRh**.

Se calculó la energía relativa al confórmero más estable (Tabla 47) y se encontró que no había mucha diferencia entre las energías de los cuatro confórmers. Esto no es sorprendente si atendemos al reducido impedimento estérico que presentan tanto el grupo $\text{Rh}(\text{CO})_2$ como el NHMe . Las bandas correspondientes a las vibraciones del grupo carbonilo son las características de este y sirven para confirmar su coordinación al centro metálico.

Tabla 47: Relación de energías relativas al confórmero más estable para el compuesto **PdRh**.

Compuesto	H / (kcal/mol)
PdRhB2	0,00
PdRhA2	0,02
PdRhB1	2,67
PdRhA1	2,68

En este caso se han comparado las bandas calculadas con las experimentales (Tabla 48) y se puede comprobar que la diferencia es pequeña, esto indica que los datos se ajustan a los valores experimentales y que el enlace del rodio con los dos grupos carbonilo no se ve alterado por las diferentes posiciones que éste pueda tener con respecto al plano de la ciclometalación.

Tabla 48: Relación de bandas del grupo carbonilo para el compuesto **PdRh** y confórmeros. Los valores de las bandas calculados están escalados por un factor de 0,95.^[234]

Compuesto	ν CO/cm ⁻¹
PdRhA1	2019, 2062
PdRhA2	2019, 2061
PdRhB1	2019, 2062
PdRhB2	2019, 2062
Experimental	2026, 2084

Como validación para el método utilizado, la estructura experimental fue comparada con la estructura teórica (Figura 97), para lo cual se ha usado el programa Mercury. La similitud y solapamiento entre las dos estructuras sugiere que el método utilizado para los cálculos es adecuado y consistente.

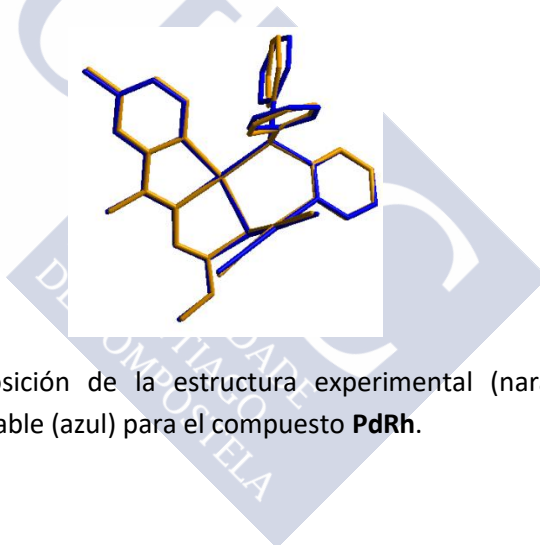


Figura 97: Superposición de la estructura experimental (naranja) con el confórmero más estable (azul) para el compuesto **PdRh**.

8.2 Estudio teórico de PdPt

El compuesto **PdPt** presenta cuatro conformaciones. Estas se han generado mediante la variación de la posición relativa de los planos de los metales y la rotación del grupo NPh (Figura 98). En este caso no se tienen en cuenta las diferentes posiciones del grupo etilo (EtC=N), debido a que este no tendrá una participación significativa en las conformaciones de anillo central bimetálico.

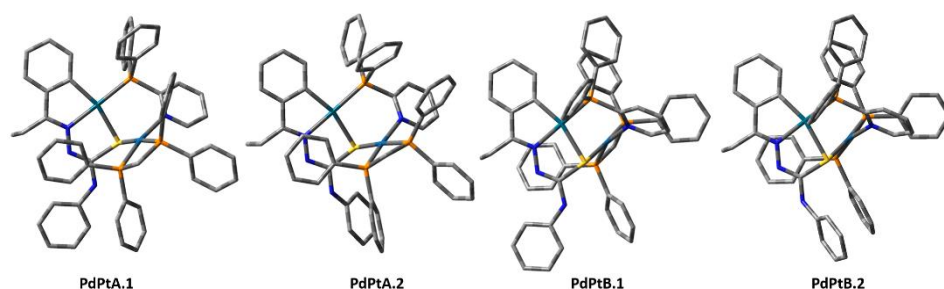


Figura 98: Estructuras optimizadas para los conformeros del compuesto **PdPt**.

En este caso se espera una mayor diferencia energética entre los conformeros estudiados por el mayor tamaño, tanto del grupo Pt(dppm-P,P) como del fenilo de NPh. No obstante, en la Tabla 49, se puede comprobar que esta primera hipótesis no es totalmente cierta ya que se observaron valores próximos de energía con diferencias máximas de 5,69 kcal/mol.

Tabla 49: Relación de energías relativas al conformero más estable para el compuesto.

Compuesto	H / (kcal/mol)
PdPtA1	0,00
PdPtB1	2,38
PdPtA2	2,44
PdPtB2	5,69

Con objeto de validar el método de cálculo utilizado, se han superpuesto las estructuras teórica y experimental (Figura 99), para lo cual se ha utilizado el programa Mercury. Se han encontrado algunas diferencias en cuanto a ángulos y distancias de enlace, lo que lleva a concluir que este método proporciona, únicamente, una estructura aproximada para el compuesto **PdPt** y sus conformeros. Dicha desviación es debida a la ausencia de la interacción π - π stacking en todos los conformeros optimizados.

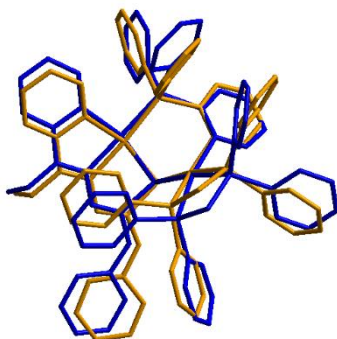


Figura 99: Superposición de la estructura experimental (naranja) con el conformero más estable (azul) para el compuesto **PdPt**.

Para los cuatro conformeros de los compuestos **PdPt** y **PdRh** se encontró que son prácticamente isoenergéticos, con una diferencia *ca.* 2.7 Kcal/mol y *ca.* 5.7 Kcal/mol, respectivamente, lo que es indicativo de que la rotación del grupo NHR es libre. En cambio, para el estudio del ángulo Pt–S–M, habría que analizar la barrera energética de paso de uno conformero a otro para determinar la presencia de mezcla en disolución.

Cabe destacar que la posición relativa del segundo metal con respecto al plano de la tiosemicarbazona no es el factor determinante de la estabilidad de la molécula, sino que lo que determina el orden de los conformeros es la disposición del grupo NHR.

A la hora de comparar los resultados obtenidos para los conformeros de los dos compuestos **PdRh** y **PdPt**. Se puede concluir que la diferencia de energía del cuarto conformero del compuesto **PdPt** es debida al incremento de energía relacionado con la disminución del ángulo Pd–S–Pt, provocado por el impedimento estérico del grupo [Pt(dppm)] (Tabla 51). Por el contrario, en los conformeros del compuesto **PdRh** este ángulo se mantiene constante (Tabla 50), con lo cual la diferencia de energía es debida a la rotación del grupo NHMe. También se puede observar que los valores obtenidos teóricamente para el ángulo Pd–S–Rh son semejantes al ángulo experimental. Esto último no se produce en el caso del compuesto **PdPt** debido a la desaparición de la interacción π – π stacking. Si bien en ambos casos, el ángulo Pd–S–M se mantiene constante entre los diferentes conformeros.

Por último, se han comparado las distancias de enlace implicadas en el ángulo Pd–S–M (Tablas 50 y 51). Se ha encontrado que para los derivados del

compuesto **PdRh**, tanto los cuatro conformeros teóricos como para la estructura experimental, no hay grandes diferencias lo cual sugiere que éstos podrían coexistir y habría que estudiar el posible mecanismo de conversión entre el uno y el otro. Sin embargo, para los conformeros del compuesto **PdPt**, la distancia Pd–Pt varía entre los conformeros que presentan el segundo metal hacia delante y los que lo tienen hacia atrás con respecto al plano de la parte ciclometalada. En el primer caso, la distancia intermetálica es más larga con respecto al valor experimental. Esta situación probablemente sea debido a una interacción entre los anillos fenílicos de las dos fosfinas presentes en la molécula (dppm y PPh₂py) que provoca la separación de los centros metálicos por causa del impedimento estérico.

Tabla 50: Relación de ángulos y distancias de enlace estudiados.

Compuesto	Pd–S–Rh/°	Pd–S/Å	Rh–S/Å	Pd–Rh/Å
PdRhA1	82,81	2,48	2,43	3,24
PdRhA2	82,55	2,48	2,43	3,24
PdRhB1	82,58	2,48	2,43	3,24
PdRhB2	82,81	2,48	2,43	3,24
Experimental	81,49	2,38	2,36	3,09

Tabla 51: Relación de ángulos y distancias de enlace estudiados.

Compuesto	Pd–S–Pt/°	Pt–S/Å	Pd–S/Å	Pd–Pt/Å
PdPtA1	89,27	2,44	2,45	3,44
PdPtA2	88,12	2,44	2,45	3,40
PdPtB1	80,22	2,45	2,49	3,15
PdPtB2	79,34	2,44	2,49	3,17
Experimental	80,40	2,36	2,37	3,06

8.3 Conclusiones

- La posición relativa de los dos metales en un compuesto heterodinuclear no es el factor que determina la estabilidad relativa de los diferentes conformeros.
- El factor que determina la estabilidad relativa entre los conformeros estudiados es la rotación del grupo NHR, teniendo en cuenta sólo las dos posibilidades extremas de este.
- Por último, las diferencias energéticas entre los conformeros son debidas a impedimentos estéricos, mayores en el caso del compuesto **PdPt**.





**9 Estudio del equilibrio entre la
forma quelato y el compuesto
supramolecular con estructura
A-frame.**



La química supramolecular es un campo muy activo dentro de la química moderna. Cabe destacar la parte que abarca el campo de los complejos de coordinación supramolecular o SCCs.^[235] Aunque los primeros trabajos sobre este tipo de compuestos se remontan a los años 1980,^[236] es a partir de la década de los 90 cuando cobra el mayor interés, debido entre otras, a las investigaciones de Fujita^[237] y Stan.^[238] Los SCCs son compuestos semejantes a los también muy estudiados MOFs (metal-organic frameworks) y aunque existen pequeñas diferencias entre ambos, como por ejemplo que los SCCs suelen ser moléculas discretas, a medida que avanza la investigación en ambos campos estas diferencias se van desvaneciendo.^[239]

Normalmente la síntesis de los SCCs se realiza mediante reacciones “*one-pot*” consistentes en la introducción de todos los materiales de partida en un mismo recipiente y dejando que reaccionen entre ellos. Esto conduce a la obtención mayoritariamente de los compuestos que son termodinámicamente más estables; en general, de los que pertenecen al campo de la química supramolecular.

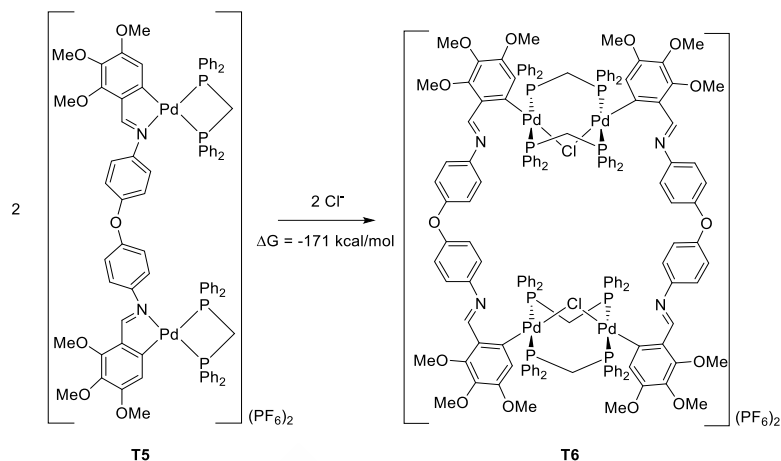
La investigación en este campo se centra en el diseño y predicción de las estructuras finales. Para ello se juega, por un lado, con las geometrías más habituales que adoptan los compuestos de coordinación con metales y, por otro se buscan ligandos con varios átomos donadores, normalmente con uno o varios anillos fenílicos que le den consistencia a la estructura final, y/o ligandos que bloqueen ciertas posiciones con el objetivo de controlar las direcciones de crecimiento de la supraestructura.^[240] Con todas estas estrategias de síntesis que se han desarrollado se ha llegado a un nivel de conocimiento de los mismos muy elevado. Un aspecto importante consiste en estudiar la interacción de los mismos con moléculas pequeñas,^[241,242] y una aplicación notable es la de actuar como catalizadores de diferentes reacciones^[243–245] imitando la forma de actuar de las enzimas. Por último, cabe destacar la elevada estabilidad de este tipo de compuestos de manera que pueden sufrir modificaciones post-síntesis sin que afecte a la forma de las supraestructuras.^[246]

Dado el elevado interés que suscita el campo de los SCCs en nuestro grupo de investigación se siguió una línea de estudio en la cual se trabajó con ligandos bases de Schiff (del tipo N-benciliden-1,4-fenilendiamina [*C,N:C,N*]) susceptibles de sufrir una doble metalación, lo que ha llevado a la obtención de paladacilos dinucleares con dos ligandos difosfina actuando como quelato^[247] y supraestructuras ciclometaladas tetranucleares, en forma de caja rectangular, neutras^[248] e iónicas.^[249]

Posteriormente, se observó que ciertos compuestos ciclotmetalados con un ligando dppm quelato evolucionaban a una estructura dinuclear, conocida como A-frame,^[250] donde los dos átomos metálicos estaban unidos por dos ligandos dppm y un ligando cloro actuando como ligandos puente.^[251] Teniendo eso en cuenta, se pensó que se podría producir una conversión entre ambas especies siendo el de estructura A-frame el isómero termodinámicamente más estable. Esto, combinado con la idea de la formación de supraestructuras tetranucleares en forma de cajas, llevó a la idea de una nueva estrategia para la obtención de paladacilos supramoleculares.

El desarrollo de dicha estrategia empezó con la síntesis de paladacilos dinucleares derivados de *p*-fenilendiamina citados anteriormente, sin embargo, en este caso no se pudo observar la conversión; muy probablemente debido a la flexibilidad restringida del ligando, impuesta por la rigidez del anillo fenilénico central. Esta situación obstaculiza la apertura necesaria del anillo del metalacilo para proporcionar una posición de coordinación vacante adicional en el metal para la coordinación del segundo ligando difosfina. Por este motivo, se planteó la hipótesis de que para que los compuestos di-quelatados evolucionaran a la disposición A-frame era necesario un entorno más favorable; con lo cual se cambió el tipo de ligando a otros más flexibles capaces de suministrar la adaptabilidad de coordinación necesaria de los centros metálicos y espacio suficiente para acomodar las fosfinas. Para ello se eligieron los ligandos base de Schiff bis(N-2,3,4-trimetoxibenciliden)-4,4'-sulfonildianilina y -4,4'-oxodianilina. Con estos nuevos ligandos se comprobó que se obtenían en ambos casos los derivados supramoleculares A-frame cuya característica principal radicaba en que la flexibilidad del ligando permitía la ruptura del enlace N-Pd y la posibilidad de la entrada de un ligando dppm adicional con menor constricción en los ángulos PCP y CC=N.

Por lo tanto, en este capítulo se presenta un estudio mediante cálculos teóricos de la evolución desde un compuesto bisciclotmetalado con dos ligandos fosfina dppm quelato hasta un compuesto relacionado con la familia de los SCCs con estructura de caja rectangular.^[252] La conversión sucede a temperatura ambiente y de manera espontánea en disolución, lo cual presenta una nueva forma de síntesis de SCCs (Esquema 26).



Esquema 26: Equilibrio entre la forma bisquelatada (**T5**) y el complejo supramolecular (**T6**).

9.1 Estudio teórico

Con el objetivo de estudiar el equilibrio de conversión entre la forma quelato (**T5**) y la forma A-frame (**T6**) (Esquema 26) se han realizado cálculos teóricos DFT usando el paquete de programas g09^[216] y el nivel de cálculo ha sido (B3LYP/LANL2DZ-ECP^[253]/6-31-G(d)) para los compuestos **T5** y **T6**, y el anión Cl^- . Por último, en el estudio de las frecuencias no se encontró ninguna imaginaria confirmando el mínimo.

Para calcular el valor de ΔG° se ha usado la Ecuación 4. El resultado es que el compuesto de estructura A-frame (**T6**) presenta mayor estabilidad termodinámica y con un ΔG° favorable de -171 Kcal/mol (Figura 100). Lo cual corrobora los resultados obtenidos en la parte experimental,^[252] en la cual se muestra que el compuesto **T5**, que es el primer compuesto que se forma en el seno de la reacción, rápidamente se convierte en el compuesto tetranuclear (**T6**), el cual posee en su estructura dos unidades A-frame. De hecho, este último es el que existe cuando la temperatura es cercana a la temperatura ambiente y además precipita en forma cristalina; demostrando que es el más estable desde un punto de vista termodinámico.

El cálculo del incremento de G° para la reacción de conversión **T5** \rightarrow **T6**, viene dado por:

$$\text{Ecuación 4: } \Delta G^\circ_{\text{reacción}} = (\Delta G^\circ_{\text{T6}}) - 2(\Delta G^\circ_{\text{T5}} + \Delta G^\circ_{\text{Cl}})$$

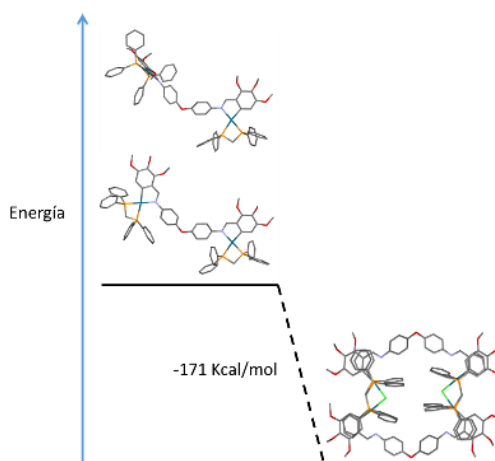


Figura 100: Representación del perfil de conversión entre las formas bisquelatadas y la estructura tipo A-frame.

A la hora de optimizar el compuesto con la fosfina quelato unida al metal (**T5**) se encontraron dos confórmeros debidos a la rotación del ángulo COC correspondiente al grupo éter que hace de unión entre las dos partes ciclometaladas. Para el primero (**T5a**), se partió de una estructura inicial en la que las dos partes ciclometaladas estaban orientadas hacia lados opuestos. Sin embargo, una vez hallado el mínimo se descubrió que en este caso la segunda parte ciclometalada estaba girada 90° con respecto a la otra. El segundo confórmero (**T5b**) se corresponde con el que posee las dos partes ciclometaladas orientadas hacia el mismo lado. Estos dos confórmeros fueron optimizados por separado (Figura 101) y al comparar sus entalpías se comprobó, que no había diferencia energética entre ellos (*ca.* 0,65 kcal/mol), lo que indica que no hay impedimentos estéricos que obstaculicen la libre rotación alrededor del ángulo de oxígeno del grupo éter.

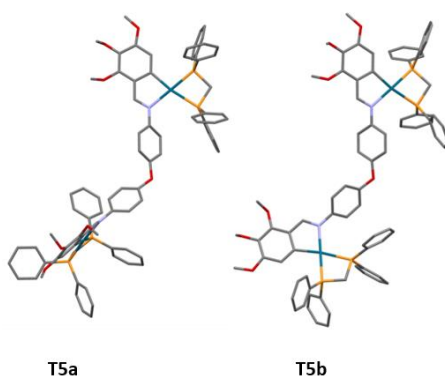


Figura 101: Estructuras optimizadas para los confórmers del compuesto **T5**. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.

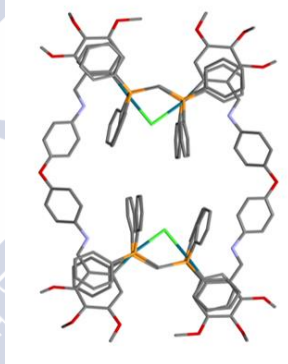


Figura 102: Estructura optimizada para el compuesto **T6**. Los átomos de hidrógeno se han omitido para mejorar la visualización de la molécula.

9.2 Comparación estructural

En las Tablas 52 y 53, se recogen una serie de valores de distancias y ángulos de enlace que sufren cambios a lo largo de la conversión para las estructuras teóricas estudiadas en este capítulo.

Tabla 52: Comparación de los principales ángulos de las estructuras estudiadas en °.

Ángulo	T6	T5a	T5b
CC=N	123,23		
	123,19	119,31	119,32
	123,19	119,19	119,36
	123,16		
PCH ₂ P	115,01		
	117,19	99,38	99,29
	117,19	99,28	98,89
	114,99		
COC	118,32	121,00	121,58
	118,34		

A la hora de comparar los ángulos (Tabla 52), la mayor diferencia que se observa es en el ángulo PCP correspondiente a los ligandos dppm. Se puede comprobar que en el caso de los compuestos bisquelatos el valor de este ángulo es menor de 100°, mientras que en el caso del compuesto **T6** se supera significativamente ese valor. Este hecho es uno de los que explican la mayor estabilidad termodinámica del compuesto **T6**. El ángulo CC=N también es mayor en el caso del compuesto en A-frame y, aunque no es una diferencia tan considerable como el de la dppm, sí que provoca la ruptura del enlace N-Pd presente en el compuesto bisquelatado. En cambio, el ángulo COC es menor en el compuesto tetranuclear, debido a la estructura en forma caja.

En el caso de la distancia entre átomos de paladio, se puede comprobar que la formación de la estructura en forma de caja hace que el ligando tenga una longitud menor, con lo cual los átomos de paladio están más cercanos (11,61 Å). La distancia Pd-N en los núcleos metálicos del compuesto **T6** (Tabla 53), sugiere una pseudopentacoordinación del centro metálico indicando una cierta interacción Pd...N como ya se pudo estudiar con anterioridad en otros casos.^[160]

Tabla 53: Análisis de las distancias Pd–Pd y N–Pd de las estructuras optimizadas en Å. En el caso del compuesto **T6**, la distancia entre los dos paladios puede ser tanto horizontal como vertical, ambas están recogidas.

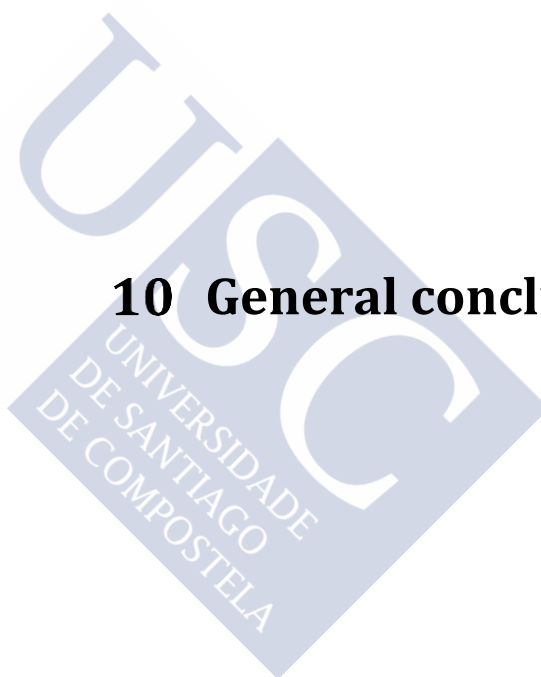
Distancia	T6	T5a	T5b
Pd–Pd	11,61		
	3,17	13,56	13,92
	2,79		
Pd–N	2,95	2,16	2,16
	2,95	2,16	2,16
	2,79		

9.3 Conclusiones

- Los cálculos teóricos sirven para corroborar la mayor estabilidad termodinámica del compuesto supramolecular perteneciente a la familia de los SCCs (**T6**).
- Del estudio de las diferentes estructuras optimizadas para calcular el ΔG° de la reacción se comprueba que la mayor estabilidad del compuesto **T6** frente a las dos conformaciones de **T5** se debe a la menor constricción que presentan los ángulos PCH_2P y $CC=N$ en el caso del compuesto supramolecular.
- Al optimizar las dos estructuras extremas en cuanto a la rotación del ángulo COC de nexo entre las dos partes ciclometaladas del compuesto **T5** se comprueba que no hay diferencia energética entre ambos conformeros con lo cual se supone la libre rotación alrededor de dicho ángulo.



10 General conclusions





Conclusions to chapters 4 and 5

- The synthetic procedure for preparing the cyclometallated compounds derived from ligand **1**, bearing a 15-crown-5 ether functionality leads to compounds of different solubility depending on whether or not a potassium salt is used in their preparation. When this is the case the resulting species coordinates the potassium cation in a sandwiched fashion with bridging dppm.
- All the ligands coordinate to the metal through the iminic nitrogen lone pair.
- Ligands **1** and **2** undergo the cyclometallation reaction more easily than ligands **3** and **4**.
- Thiosemicarbazone ligands with a -C=NN(H)C(=S)- group, **1** and **2**, give rise to tetranuclear derivatives, coordinated in the thiol form. However, thiosemicarbazone ligand **3**, with a -C=NN(Me)C(=S)- group, and semicarbazone ligand **4**, with a -C=NN(H)C(=O)- group, only give mononuclear compounds.
- Short chain diphosphines may coordinate to two metal centers as bidentate bridging ligands or to only one metal as monodentate ligands in accordance with the reaction molar ratio. In the latter case the presence of a non-coordinated phosphorus donor on the phosphine yields metalloligand species.
- Treatment of the metalloligands bearing a free phosphorus donor with the corresponding metal salt did not give the hoped for homo- or heterobimetallic species. We infer this is due to their instability.
- Reaction of ligand **3** and **4** derivatives with short chain diphosphines only gave compounds with bridging diphosphines. In no case were metalloligands with monodentate diphosphines obtained.
- Long chain diphosphines only coordinate as bridging bidentate ligands.
- The synthesis of the compound **2Pd** from K_2PdCl_4 was not possible.
- The experimental data showed that the synthesis of compound **1Pdvdpp** did not meet with success.

Conclusions to chapter 6

- The ligands show better Host-Guest interaction with alkaline metals than their cyclometallated counterparts. This is probably due to the greater structural flexibility and lower energy requirement needed for the preorganization to fit the metallic cation within the cavity of the crown ether.

- Free thiosemicarbazones prefer an *E* conformation, although they rearrange to the *Z* disposition when they undergo cyclometallation.
- Rotation about the NHMe and MeC=N groups has no noticeable effect on the relative stability of the molecule in the *Z*-conformers; however, rotation of the NHMe group in the *E*-conformers determines their relative stability. Nevertheless, in solution all conformations probably coexist.
- The study of the metalloligands in a protic solvent such as methanol showed that the conformations in which the oxygen atoms are oriented towards the inside of the macrocycle cavity (closed conformation) were more stable. However, it should be noted that the energy differences were very small.
- The experimental structures of compounds **1** and **2PtPPh₃** support the theoretical level of the calculation, which is applicable to the remaining compounds with structural similarity.
- The possibility of monitoring coordination of the metalloligands to alkaline cations (Na⁺ and K⁺) by UV-vis spectroscopy concludes that such a spectroscopic technique would not give significant proof of coordination. It would be necessary to repeat the study with other cations which, when introduced into the cavity of the ether crown, cause changes in the Opseudosystem and which favour detection by spectroscopic means.

Conclusions to chapter 7

- The overall reaction is thermodynamically favorable ($\Delta G^\circ = -164$ kcal/mol).
- The ΔG° calculation for the oxidative addition results in a value of 89.12 kcal/mol, which is compensated by the energy value for the overall reaction.
- The calculations made for both the oxidative addition reaction and the overall reaction show good correlation with the experimental part. This is corroborated by the goodness of fit for the theoretical structure of **T4d** with the experimental structure.
- The oxidative addition gives the *cis* conformation with a *cis-trans* energy difference *ca.* 10 kcal/mol.
- The rotation of the NHMe and COMe groups does not affect the relative energy of the molecule.

Conclusions to chapter 8

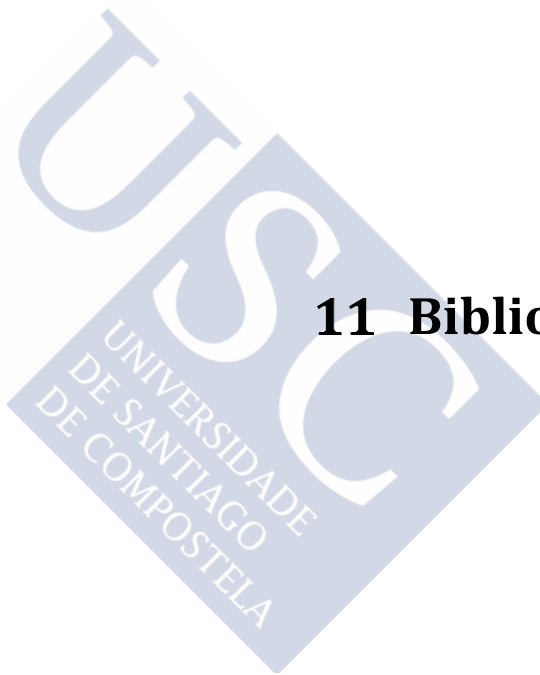
- The relative orientation of the two metals in the resulting heterodinuclear compound is not the determining factor for the relative stability of the different conformers.
- The relative stability of the conformers under study is determined by the rotation of the NHR group, considering only the two extreme possibilities for this group.
- The energy differences between the conformers is due to steric hindrances, which are greater in the case of the **PdPt** compound.

Conclusions to chapter 9

- The theoretical calculations confirm the greater thermodynamic stability of the supramolecular compound pertaining to the SCC family (**T6**).
- From the study of the different structures optimized to calculate ΔG° , the greater stability of the **T6** compound as compared to the two **T5** conformers is due to the lower constriction of the PCH_2P and $\text{CC}=\text{N}$ angles in the former case.
- By optimizing the two extreme structures in terms of the rotation about the COC moiety linking between the two cyclometallated moieties in compound **T5**, it can be observed that there is no appreciable energy difference between them, thus assuming free rotation around this angle.



11 Bibliografía





- [1] D. Seyferth, *Organometallics* **2001**, *20*, 1488–1498.
- [2] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125–2126.
- [3] R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3458–3459.
- [4] E. O. Fischer, W. Pfab, *Zeitschrift fuer Naturforsch.* **1952**, *7b*, 377–379.
- [5] J. P. Kleiman, M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1544–1545.
- [6] G. K. Anderson, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *362*, 225–235.
- [7] S. Trofimenko, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1215–1221.
- [8] M. I. Buce, B. L. Goodall, F. G. A. Stone, **1973**, *43*, 343–349.
- [9] A. C. Cope, R. W. Siekman, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3272–3273.
- [10] J. Dupont, M. Pfeffer, Eds., *Palladacycles*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2008**.
- [11] G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 139–144.
- [12] J. Dehand, M. Pfeffer, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *18*, 327–352.
- [13] M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 576–623.
- [14] A. D. Ryabov, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 403–424.
- [15] M. E. Van Der Boom, D. Milstein, **n.d.**, DOI 10.1021/cr960118r.
- [16] M. Albrecht, in *Palladacycles Synth. Charact. Appl.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2008**, pp. 13–33.
- [17] J. Vicente, I. Saura-Llamas, J. Cuadrado, M. C. Ramírez de Arellano, *Organometallics* **2003**, *22*, 5513–5517.
- [18] M. Gómez, J. Granell, M. Martínez, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1998**, 37–44.
- [19] A. D. Ryabov, I. K. Sakodinskaya, A. K. Yatsimirsky, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1985**, *0*, 2629.
- [20] D. L. Davies, S. M. A. Donald, S. A. Macgregor, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13754–13755.
- [21] S. A. M. and A. I. P.-B. Youcef Boutadla, David L. Davies, *Dalt. Trans.* **2009**, 5820–5831.
- [22] J. Dehand, A. Mauro, H. Osson, M. Pfeffer, R. H. de A. Santos, J. R. Lechat, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 537–550.
- [23] J. K. Stille, K. S. Y. Lau, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 434–442.
- [24] M. Albrecht, P. Dani, M. Lutz, A. L. Spek, G. Van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11822–11833.
- [25] A. C. Cope, E. C. Friedrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 909–913.
- [26] M. Pfeffer, E. P. Urriolabeitia, J. Fischer, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 643–650.
- [27] F. W. M. Vanhelmont, G. F. Strouse, H. U. Güdel, A. C. Stückl, H. W. Schmalke, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 2946–2952.
- [28] L. Tabrizi, *Appl. Organomet. Chem.* **2017**, 1–9.
- [29] J.-P. Djukic, J.-B. Sortais, L. Barloy, M. Pfeffer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 817–853.
- [30] R. G. Alabau, M. A. Esteruelas, M. Oliván, E. Oñate, *Organometallics* **2017**, *36*, 1848–1859.
- [31] G. Mansouri, F. Heidarizadi, A. Naghipour, B. Notash, *J. Mol. Struct.* **2016**, *1121*, 128–134.
- [32] Z. N. Zubaidi, A. J. Metherell, E. Baggaley, M. D. Ward, *Polyhedron* **2017**, *133*, 68–74.
- [33] I. Vicente-Hernandez, M.-T. Chicote, J. Vicente, D. Bautista, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 594–596.
- [34] F. Juliá, M. D. García-Legaz, D. Bautista, P. González-Herrero, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 7647–7660.
- [35] J. Sun, L. Luo, Y. Luo, L. Deng, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56*, 2720–2724.
- [36] X. Chu, S. Zhang, Z. Wang, T. Li, B. Zhu, *RSC Adv.* **2018**, *8*, 7164–7172.
- [37] J. Martínez, E. M. Cabaleiro-Lago, J. M. Ortigueira, M. T. Pereira, P. Frieiro, F. Lucio, J. M. Vila, *Inorganica Chim. Acta* **2016**, *449*, 20–30.
- [38] A. F. Henwood, J. Webster, D. Cordes, A. M. Z. Slawin, D. Jacquemin, E. Zysman-Colman, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 25566–25574.
- [39] I. Omae, *Appl. Organomet. Chem.* **2010**, *24*, 347–365.
- [40] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [41] A. Arunachalampillai, M. T. Johnson, O. F. Wendt, *Organometallics* **2008**, *27*, 4541–4543.
- [42] B. P. Jarman, B. K. Nicholson, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *702*, 1–9.

- [43] I. Omae, A. Aoki, K. Horiuchi, *Kagaku Kogyo* **1998**, *49*, 469–477.
- [44] L. Adrio, J. M. Antelo, J. J. Fernández, K. K. (Mimi) Hii, M. T. Pereira, J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 747–751.
- [45] C. M. Anderson, M. W. Greenberg, L. Spano, L. Servatius, J. M. Tanski, *J. Organomet. Chem.* **2016**, *819*, 27–36.
- [46] H. Masui, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219–221*, 957–992.
- [47] W. S. Hwang, T. S. Tzeng, D. L. Wang, M. Y. Chiang, *Polyhedron* **2001**, *20*, 353–362.
- [48] D. Aguilar, R. Bielsa, M. Contel, A. Lledós, R. Navarro, T. Soler, E. P. Urriolabeitia, *Organometallics* **2008**, *27*, 2929–2936.
- [49] J. Albert, M. Gomez, J. Granell, J. Sales, X. Solans, *Organometallics* **1990**, *9*, 1405–1413.
- [50] D. Vázquez-García, A. Fernández, M. López-Torres, A. Rodríguez, N. Gómez-Blanco, C. Viader, J. M. Vila, J. J. Fernández, *Organometallics* **2010**, *29*, 3303–3307.
- [51] J. M. Vila, E. Gayoso, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, G. Alberdi, M. Mariño, R. Alvarez, A. Fernández, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 2937–2942.
- [52] M. Marino, J. Martinez, M. Caamano, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, E. Gayoso, A. Fernandez, J. M. Vila, *Organometallics* **2012**, *31*, 890–894.
- [53] Y. X. Luan, M. Ye, *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 853–861.
- [54] Y. Fuchita, H. Tsuchiya, *Polyhedron* **1993**, *12*, 2079–2080.
- [55] X. Riera, A. Caubet, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *629*, 97–108.
- [56] P. Polo-Ces, Síntesis y Caracterización de Nuevos Compuestos de Pd(II) Con Ligandos Nitrogenados. Aplicaciones En Catálisis. Tesis Doctoral., Santiago de Compostela, **2016**.
- [57] M. Techniques, **2001**, 19–20.
- [58] S. Tenreiro, G. Alberdi, J. Martí, M. Lo, J. M. Ortigueira, M. Teresa, M. Vila, *Inorganica Chim. Acta* **2003**, *342*, 145–150.
- [59] L. Naya, D. Vázquez-García, M. López-Torres, A. Fernández, J. M. Vila, N. Gómez-Blanco, J. J. Fernández, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 685–700.
- [60] J. M. Antelo, Compuestos Ciclometalados Homo- y Heterodinucleares de Metales de Transición. Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, **2009**.
- [61] Y. Chi, P.-T. Chou, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 638–655.
- [62] A. Rodríguez-Castro, A. Fernández, M. López-Torres, D. Vázquez-García, L. Naya, J. M. Vila, J. J. Fernández, *Polyhedron* **2012**, *33*, 13–18.
- [63] J. Vicente, A. Arcas, D. Bautista, P. G. Jones, *Organometallics* **1997**, *16*, 2127–2138.
- [64] S. Chakladar, P. Paul, K. Venkatsubramanian, K. Nag, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **1991**, *0*, 2669–2676.
- [65] H. Takahashi, J. Tsuji, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 511–517.
- [66] M. Pfeffer, *Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas* **1990**, *109*, 567–576.
- [67] I. Omae, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 995–1023.
- [68] M. Rauch, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18162–18165.
- [69] H. Huo, K. Harms, E. Meggers, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6936–6939.
- [70] R. Kumar, C. Nevado, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56*, 1994–2015.
- [71] R. B. Bedford, *Chem. Commun.* **2003**, 1787–1796.
- [72] L. McMurray, F. O'Hara, M. J. Gaunt, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1885.
- [73] P. G. Bomben, K. C. D. Robson, B. D. Koivisto, C. P. Berlinguette, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1438–1450.
- [74] S. Mukherjee, D. N. Bowman, E. Jakubikova, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 560–569.
- [75] I. Omae, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *310*, 154–169.
- [76] R. Hallaj, A. Salimi, B. Kavosi, G. Mansouri, *Sensors Actuators, B Chem.* **2016**, *233*, 107–119.
- [77] N. Cutillas, G. S. Yellol, C. De Haro, C. Vicente, V. Rodríguez, J. Ruiz, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 2784–2797.
- [78] J. Dupont, M. Pfeffer, J. C. Daran, Y. Jeannin, *Organometallics* **1987**, *6*, 899–901.
- [79] J. S. Casas, M. S. García-Tasende, J. Sordo, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *209*, 197–261.
- [80] Y. Tian Yp, C. Duan Cy, C. Zhao Cy, X. You Xz, T. C. W. Mak, Z. Zhang Zy, *Inorg. Chem.* **1997**,

- 36, 1247–1252.
- [81] G. Rohini, J. Haribabu, M. M. Sheeba, A. K. N., N. S. P. Bhuvanesh, C. Balachandran, R. Karvembu, A. Sreekanth, *ChemistrySelect* **2018**, 3, 18–28.
- [82] A. Núñez-Montenegro, R. Carballo, U. Abram, E. M. Vázquez-López, *Polyhedron* **2013**, 65, 221–228.
- [83] N. C. Kasuga, K. Sekino, M. Ishikawa, A. Honda, M. Yokoyama, S. Nakano, N. Shimada, C. Koumo, K. Nomiya, *J. Inorg. Biochem.* **2003**, 96, 298–310.
- [84] A. I. Matesanz, J. M. Pérez, P. Navarro, J. M. Moreno, E. Colacio, P. Souza, *J. Inorg. Biochem.* **1999**, 76, 29–37.
- [85] D. Lata, M. Teresa Pereira, J. M. Ortigueira, J. Martínez, B. Bermúdez, J. J. Fernández, J. M. Vila, *Polyhedron* **2012**, 41, 30–39.
- [86] J. Martínez, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, B. Bermúdez, J. M. Antelo, A. Fernández, J. M. Vila, *Polyhedron* **2012**, 31, 217–226.
- [87] J. M. Vila, T. Pereira, J. M. Ortigueira, M. Lopez-Torres, A. Castineiras, D. Lata, J. J. Fernández, A. Fernández, *J. Mol. Catal. A* **1998**, 556, 21–30.
- [88] M. C. Rodríguez-Arguelles, M. B. Ferrari, G. G. Fava, C. Pelizzi, G. Pelosi, R. Albertini, A. Bonati, P. P. Dall'Aglio, P. Lunghi, S. Pinelli, *J. Inorg. Biochem.* **1997**, 66, 7–17.
- [89] P. I. Pedro, F. R. Pavan, C. Q. F. Leite, S. S. Lemos, G. F. de Sousa, A. A. Batista, O. R. Nascimento, J. Ellena, E. E. Castellano, E. Niquet, et al., *Polyhedron* **2009**, 28, 398–406.
- [90] J. Easmon, G. Pürstinger, G. Heinisch, T. Roth, H. H. Fiebig, W. Holzer, W. Jäger, M. Jenny, J. Hofmann, *J. Med. Chem.* **2001**, 44, 2164–2171.
- [91] G. A. Melson, in *Coord. Chem. Macrocycl. Compd.* (Ed.: G.A. Melson), Springer US, Boston, MA, **1979**, pp. 1–16.
- [92] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7017–7036.
- [93] H. R. Yu, J. Q. Hu, X. H. Lu, X. J. Ju, Z. Liu, R. Xie, W. Wang, L. Y. Chu, *J. Phys. Chem. B* **2015**, 119, 1696–1705.
- [94] D. E. Smiles, G. Wu, T. W. Hayton, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 9150–9153.
- [95] P. R. Mallison, M. R. Truter, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1972**, 1818–1823.
- [96] S. Maleknia, J. Brodbelt, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4295–4298.
- [97] M. Febles, S. Montalvão, G. D. Crespín, M. Norte, J. M. Padrón, P. Tammela, J. J. Fernández, A. H. Daranas, *Bioorganic Med. Chem. Lett.* **2016**, 26, 5591–5593.
- [98] I. G. Ovchinnikova, G. A. Kim, E. G. Matochkina, M. I. Kodess, P. A. Slepukhin, I. S. Kovalev, E. V. Nosova, G. L. Rusinov, V. N. Charushin, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2018**, 351, 16–28.
- [99] H. Y. Ye, Y. Zhang, D. W. Fu, R. G. Xiong, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, 53, 6724–6728.
- [100] J. Arias, M. Bardají, P. Espinet, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 1597–1606.
- [101] J. Arias, M. Bardají, P. Espinet, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 3559–3567.
- [102] F. Godoy, T. Maldonado, E. Flores, N. Agurto, R. González, G. Ferraudi, G. Lappin, *Appl. Organomet. Chem.* **2017**, 1–9.
- [103] H.-L. Yu, W.-Y. Wang, B. Hong, Y.-L. Si, T.-L. Ma, R. Zheng, *RSC Adv.* **2017**, 7, 41830–41837.
- [104] A. Weißenstein, F. Würthner, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 3415–3418.
- [105] M. Gjikaj, W. Brockner, A. Adam, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2006**, 632, 279–283.
- [106] Q. M. Wang, T. C. W. Mak, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2001**, 40, 1130–1133.
- [107] H. Engelkamp, S. Middelbeek, R. J. Nolte, *Science* **1999**, 284, 785–788.
- [108] M. Y. Jiang, X. J. Ju, L. Fang, Z. Liu, H. R. Yu, L. Jiang, W. Wang, R. Xie, Q. Chen, L. Y. Chu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 19405–19415.
- [109] G. Patel, A. Kumar, U. Pal, S. Menon, *Chem. Commun.* **2009**, 1849.
- [110] J. E. Kickham, S. J. Loeb, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4351–4359.
- [111] J. E. Kickham, S. J. Loeb, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5656–5665.
- [112] E. Y. Bezoudnova, A. D. Ryabov, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 622, 38–42.
- [113] A. Fernández, M. López-Torres, S. Castro-Juiz, M. Merino, D. Vázquez-García, J. M. Vila, J. J. Fernández, *Organometallics* **2011**, 30, 386–395.

- [114] S. Castro-Juiz, A. Fernández, M. López-Torres, D. Vázquez-García, A. J. Suárez, J. M. Vila, J. J. Fernández, *Organometallics* **2009**, *28*, 6657–6665.
- [115] D. Vázquez-García, A. Fernández, M. López-Torres, A. Rodríguez, A. Varela, M. T. Pereira, J. M. Vila, J. J. Fernández, *Organometallics* **2011**, *30*, 396–404.
- [116] S. Coco, C. Cordovilla, P. Espinet, J. L. Gallani, D. Guillon, B. Donnio, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1210–1218.
- [117] E. Schrödinger, *Phys. Rev. precis* **1926**, *384*, 361–376.
- [118] J. B. Foresman, Ae. Frisch, Gaussian, Inc, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, **2015**.
- [119] A. Moradabadi, Theoretical Study of Charge Transport in Li-Based Batteries, Tesis Doctoral, Universität Berlin, Technische Universität Darmstadt, **2017**.
- [120] D. R. Hartree, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1928**, *24*, 89–110.
- [121] V. Fock, *Zeitschrift für Phys.* **1930**, *62*, 795–805.
- [122] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, 1133–1138.
- [123] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *7*, 864–871.
- [124] E. K. U. Gross, J. F. Dobson, M. Petersilika, *Density Functional Theory III*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1996**.
- [125] R. G. Parr, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1979**, *76*, 2522–2526.
- [126] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [127] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [128] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [129] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [130] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.
- [131] E. Runge, E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 997–1000.
- [132] C. Adamo, D. Jacquemin, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 845–856.
- [133] K. V. Mikkelsen, H. Ågren, H. J. A. Jensen, T. Helgaker, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 3086–3095.
- [134] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999–3093.
- [135] A. V Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378–6396.
- [136] K. Aidas, C. Angeli, K. L. Bak, V. Bakken, R. Bast, L. Boman, O. Christiansen, R. Cimiraglia, S. Coriani, P. Dahle, et al., *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2014**, *4*, 269–284.
- [137] B. M. Bode, M. S. Gordon, *J. Mol. Graph. Model.* **1998**, *16*, 133–138.
- [138] J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch, *Toward a Systematic Molecular Orbital Theory for Excited States*, American Chemical Society, **1992**.
- [139] W. Wu, W. Wu, S. Ji, H. Guo, J. Zhao, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 4470–4482.
- [140] Y. Boutadla, D. L. Davies, S. A. Macgregor, A. I. Poblador-Bahamonde, *Dalt. Trans.* **2009**, *0*, 5820.
- [141] G. Aullon, M. Crespo, M. Font-Bardia, J. Jover, M. Martinez, J. Pike, *Dalt. Trans.* **2015**, *44*, 17968–17979.
- [142] F. Lucio-Martínez, L. A. Adrio, P. Polo-Ces, J. M. Ortigueira, J. J. Fernández, H. Adams, M. T. Pereira, J. M. Vila, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 17598–17601.
- [143] B. a Albani, B. Peña, K. R. Dunbar, C. Turro, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2014**, *13*, 272–80.
- [144] D. Sardar, P. Datta, R. Saha, P. Raghavaiah, C. Sinha, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *732*, 109–115.
- [145] A. J. Canty, A. Ariafard, B. F. Yates, M. S. Sanford, *Organometallics* **2015**, *34*, 1085–1090.
- [146] J. M. Vila, G. Alberdi, M. T. Pereira, M. Mariño, A. Fernández, M. López-Torres, R. Ares, *Polyhedron* **2003**, *22*, 241–246.
- [147] L. A. Adrio, J. M. Antelo, A. Fernández, M. T. Pereira, M. Tato, J. M. Vila, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2007**, *633*, 734–740.
- [148] J. M. Vila, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, D. Lata, M. López Torres, J. J. Fernández, A. Fernández, H. Adams, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *566*, 93–101.
- [149] A. Fernández-Figueiras, F. Lucio, P. Munín, F. Reigosa, J. Vila, M. Pereira, P. Polo, in *Proc. 20th Int. Electron. Conf. Synth. Org. Chem.*, **2016**.

- [150] A. Fernández-Figueiras, F. Lucio, F. Reigosa, J. Vila, M. Pereira, P. Munín, P. Polo, in *Proc. 21st Int. Electron. Conf. Synth. Org. Chem.*, MDPI, Basel, Switzerland, **2017**, p. 4773.
- [151] A. Fernández-Figueiras, *Compuestos Ciclometalados de Paladio y Platino Con Iminofosforanos: Preparación, Caracterización y Aplicaciones En Catálisis*, Universidad de Santiago de Compostela, **2017**.
- [152] P. J. Frieiro Gomis, *Preparación y Estudio Estructural de Compuestos de Pd(II)*. Aplicaciones En Catálisis. Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, **2015**.
- [153] M. Mariño, E. Gayoso, J. M. Antelo, L. A. Adrio, J. J. Fernández, J. M. Vila, *Polyhedron* **2006**, *25*, 1449–1456.
- [154] A. Suárez, J. Manuel Vila, M. Teresa Pereira, E. Gayoso, M. Gayoso, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *335*, 359–363.
- [155] J. M. Vila, M. Gayoso, M. Teresa, M. L. Torres, J. J. Fernández, A. Fernández, B. E. River, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *510*, 51–56.
- [156] J. Martínez, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, B. Bermúdez, J. M. Antelo, A. Fernández, J. M. Vila, *Polyhedron* **2012**, *31*, 217–226.
- [157] A. Fernández, *Compuestos Ciclometalados de Mn(II), Re(I), Pd(II) y Pt(II) Con Ligandos Polidentados*, Universidad de Santiago de Compostela, **1995**.
- [158] J. M. Antelo, L. Adrio, M. Teresa Pereira, J. M. Ortigueira, J. J. Fernández, J. M. Vila, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 700–708.
- [159] J. A. García-López, R. Frutos-Pedreño, D. Bautista, I. Saura-Llamas, J. Vicente, *Organometallics* **2017**, *36*, 372–383.
- [160] J. M. Vila, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, J. J. Fernández, A. Fernández, M. López-Torres, H. Adams, *Organometallics* **1999**, *18*, 5484–5487.
- [161] A. Fernández Figueiras, **2017**.
- [162] L. A. Adrio, *Compuestos Ciclometalados de Pd(II). Aplicaciones En Catálisis.*, Universidad de Santiago de Compostela, **2006**.
- [163] B. Bermúdez, *Compuestos Ciclometalados de Paladio y Platino. Reacciones de Acoplamiento y Catálisis*, Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, **2014**.
- [164] C. He, M. J. Gaunt, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54*, 15840–15844.
- [165] A. P. Smalley, M. J. Gaunt, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10632–10641.
- [166] D. E. Stephens, J. Lakey-Beitia, A. C. Atesin, T. A. Ateşin, G. Chavez, H. D. Arman, O. V. Larionov, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 167–175.
- [167] A. Fizia, M. Gaffga, J. Lang, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23*, 14563–14575.
- [168] J. E. Kukowski, V. A. Stepanova, I. P. Smoliakova, *J. Organomet. Chem.* **2017**, *830*, 155–166.
- [169] K. Karami, M. Alinaghi, Z. Amirghofran, J. Lipkowski, A. A. Momtazi-borojeni, *New J. Chem.* **2018**, *42*, 574–586.
- [170] M. V. Babak, M. Pfaffeneder-Kmen, S. M. Meier-Menches, M. S. Legina, S. Theiner, C. Licon, C. Orvain, M. Hejl, M. Hanif, M. A. Jakupc, et al., *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 2851–2864.
- [171] S. Jurgens, F. E. Kuhn, A. Casini, *Curr. Med. Chem.* **2018**, *25*, 437–461.
- [172] P. Zhang, P. J. Sadler, *J. Organomet. Chem.* **2017**, *839*, 5–14.
- [173] P. Pinter, Y. Unger, T. Strassner, *ChemPhotoChem* **2017**, *1*, 113–115.
- [174] A. Chakraborty, J. E. Yarnell, R. D. Sommer, S. Roy, F. N. Castellano, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 1298–1310.
- [175] X. Yang, B. Jiao, J.-S. Dang, Y. Sun, Y. Wu, G. Zhou, W.-Y. Wong, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 10227–10235.
- [176] N. A. Fakhre, B. M. Ibrahim, *J. Hazard. Mater.* **2018**, *343*, 324–331.
- [177] G. Blanchet-Chouinard, D. Larivière, *Talanta* **2018**, *179*, 300–306.
- [178] J. H. Price, A. N. Williamson, R. F. Schramm, B. B. Wayland, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1280–1284.
- [179] C. Cobas, *Mestre Lab Research S.L.*, **2015**.

- [180] E. Kleinpeter, A. Koch, P. R. Seidl, **2008**, 4989–4995.
- [181] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, Ed New Jersey, **2009**.
- [182] S. P. Molnar, M. Orchin, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 16, 196–200.
- [183] D. K. Myers, L. D. Quin, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 1285–1290.
- [184] A. Amoedo, M. Graña, J. Martínez, T. Pereira, M. Lopez-Torres, A. Fernández, J. J. Fernández, J. M. Vila, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 613–620.
- [185] S. Tollari, G. Palmisano, F. Demartin, M. Grassi, S. Magnaghi, S. Cenini, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 488, 79–83.
- [186] M. Nonoyama, M. Sugimoto, *Inorganica Chim. Acta* **1979**, 35, 131–134.
- [187] M. Nonoyama, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1980**, 42, 297–299.
- [188] M. Nonoyama, K. Yamasaki, *Inorganica Chim. Acta* **1969**, 3, 585–590.
- [189] A. Fernández, M. Lopez-Torres, A. Suárez, J. M. Ortigueira, T. Pereira, J. J. Fernández, J. M. Vila, H. Adams, M. López-Torres, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 598, 1–12.
- [190] J. M. Vila, Compuestos Ciclometalados de Pd (II) Con Bases de Schiff, Universidad de Santiago de Compostela, **1985**.
- [191] M. T. Pereira, Compuestos Ciclometalados de Pd (II) Con Bencilidenaminas, Santiago de Compostela, **1986**.
- [192] R. M. Ceder, J. Sales, X. Solans, M. Font-altaba, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **1986**, 1351–1358.
- [193] F. R. Hartley, *Chem. Soc. Rev.* **1973**, 2, 163.
- [194] *SMART Diffractometer Control Software*, Bruker Analytical X-Ray Instruments: Madison, WI, **1998**.
- [195] *SAINT Integration Software*, Bruker-AXS Inc.: Madison, WI, **2004**.
- [196] G. M. Sheldrick, *SADABS: A Program for Absorption Correction with the Siemens SMART System*, University Of Göttingen: Göttingen, Germany, **2003**.
- [197] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **1990**, A46, 467–473.
- [198] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 343–350.
- [199] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 837–838.
- [200] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, 30, 565.
- [201] *International Tables for X-Ray Cryst.*, Kluwer Academics Publishers: Holanda, Vol. C, **1995**.
- [202] J. Arias, M. Bardají, P. Espinet, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 4990–4999.
- [203] *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions. Special Publication N° 11; Supplement 1956-1959, Special Publication N° 18*, Chemical Society London, **1958**.
- [204] V. Schomaker, D. P. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 37–40.
- [205] Mutasem Omar Sinnokrot, A. Edward F. Valeev, C. D. Sherrill, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10887–10893.
- [206] C. Janiak, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2000**, 3885–3896.
- [207] M. T. Pereira, J. M. Antelo, L. A. Adrio, J. Martinez, J. M. Ortigueira, M. Lopez-Torres, J. M. Vila, *Organometallics* **2014**, 33, 3265–3274.
- [208] F. Lucio-Martínez, B. Bermúdez, J. M. Ortigueira, H. Adams, A. Fernández, M. T. Pereira, J. M. Vila, *Chem. - A Eur. J.* **2017**, 23, 6255–6258.
- [209] W. E. Smith, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 3972–3973.
- [210] Z. Zhang, Q. Dou, H. Gao, B. Bai, Y. Zhang, D. Hu, A. K. Yetisen, H. Butt, X. Yang, C. Li, et al., *Adv. Healthc. Mater.* **2017**, 1700873.
- [211] S. Kumbhat, U. Singh, *J. Electroanal. Chem.* **2018**, 809, 31–35.
- [212] M. H. Kim, J. H. Noh, S. Kim, S. Ahn, S. K. Chang, *Dye. Pigment.* **2009**, 82, 341–346.
- [213] A. J. Achazi, L. K. S. von Krbek, C. A. Schalley, B. Paulus, *J. Comput. Chem.* **2015**, 1–7.
- [214] C. A. Schalley, *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, 194, 11–39.
- [215] G. W. Gokel, W. M. Leevy, M. E. Weber, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 2723–2750.

- [216] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, et al., *Gaussian09 Revision E.01*, **2013**.
- [217] T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 581–581.
- [218] K. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320–2322.
- [219] N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 866–867.
- [220] A. O. King, N. Okukado, E. Negishi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 683–684.
- [221] D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4992–4998.
- [222] W. A. Herrmann, C. Brossmer, K. Öfele, C.-P. Reisinger, T. Priermeier, M. Beller, H. Fischer, *Angew. Chemie Int. Ed. English*. **1995**, *34*, 1844–1848.
- [223] K. Karami, M. Ghasemi, N. H. Naeini, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 1352–1355.
- [224] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- [225] T. Kinzel, Y. Zhang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14073–14075.
- [226] T. W. Lyons, M. S. Sanford, *Tetrahedron*. **2009**, *65*, 3211–3221.
- [227] K. A. Peterson, D. Figgen, M. Dolg, H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 124101–124112.
- [228] Y. Dang, S. Qu, J. W. Nelson, H. D. Pham, Z. X. Wang, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2006–2014.
- [229] I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4055–4082.
- [230] H. J. Cho, S. Jung, S. Kong, S. J. Park, S. M. Lee, Y. S. Lee, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 1056–1064.
- [231] J. Yellol, S. A. Pérez, A. Buceta, G. Yellol, A. Donaire, P. Szumlas, P. J. Bednarski, G. Makhloufi, C. Janiak, A. Espinosa, et al., *J. Med. Chem.* **2015**, *58*, 7310–7327.
- [232] I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009–3066.
- [233] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1354–1358.
- [234] T. B. Freedman, X. Cao, D. A. Young, L. A. Nafie, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 3560–3565.
- [235] M. Yoshizawa, J. K. Klosterman, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1885–1898.
- [236] P. Stricklen, J. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2494–2495.
- [237] M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5645–5647.
- [238] P. J. Stang, D. H. Cao, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4981–4982.
- [239] T. R. Cook, Y. R. Zheng, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 734–777.
- [240] T. R. Cook, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7001–7045.
- [241] N. Kishi, M. Akita, M. Kamiya, S. Hayashi, H. F. Hsu, M. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12976–12979.
- [242] M. Yamashina, T. Yuki, Y. Sei, M. Akita, M. Yoshizawa, *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21*, 4200–4204.
- [243] D. Fiedler, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2004**, *43*, 6748–6751.
- [244] C. J. Hastings, M. D. Pluth, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6938–6940.
- [245] M. Yoshizawa, M. Tamura, M. Fujita, *Science (80-.)*. **2006**, *312*, 251–254.
- [246] M. Wang, W. J. Lan, Y. R. Zheng, T. R. Cook, H. S. White, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10752–10755.
- [247] J. Vila, M. Gayoso, M. T. Pereira, M. López Torres, J. J. Fernández, A. Fernández, J. M. Ortigueira, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *506*, 165–174.
- [248] J. M. Vila, M. Gayoso, T. Pereira, C. Rodríguez, J. M. Ortigueira, J. J. Fernández, M. Lopez-Torres, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *479*, 37–46.
- [249] L. Adrio, J. M. Antelo, J. M. Ortigueira, J. J. Fernández, A. Fernández, M. Teresa Pereira, J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1273–1282.
- [250] C. P. Kubiak, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6129–6131.
- [251] D. Vázquez-García, A. Fernández, M. López-Torres, A. Rodríguez, N. Gómez-Blanco, C. Viader, J. M. Vila, J. J. Fernández, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 764–771.
- [252] P. Friero-Gomis, F. Lucio-Martínez, P. Munín-Cruz, J. M. Ortigueira, M. T. Pereira, P. Polo-Ces, D. Vázquez-García, J. M. Vila, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 2662–2665.
- [253] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270–283.

